

Tesis Doctoral

Un nuevo enfoque en el estudio del proceso de dispersión en FIA : el método conductimétrico integral (ICM) y modelado matemático de las curvas ICM

Iñón, Fernando A.

2001

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Iñón, Fernando A.. (2001). Un nuevo enfoque en el estudio del proceso de dispersión en FIA : el método conductimétrico integral (ICM) y modelado matemático de las curvas ICM. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Iñón, Fernando A.. "Un nuevo enfoque en el estudio del proceso de dispersión en FIA : el método conductimétrico integral (ICM) y modelado matemático de las curvas ICM". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2001.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

Tesis Doctoral

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.



Un nuevo enfoque en el estudio del proceso de dispersión en FIA: el método conductimétrico integral (ICM) y modelado matemático de las curvas ICM

Autor

Lic. Fernando A. Iñón

Director de Tesis

Dra. Mabel B. Tudino

Agosto – 2001

***Trabajo presentado para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires***

El presente trabajo ha sido llevado a cabo en el Laboratorio de Análisis de Trazas del Departamento de Química Inorgánica, Analítica y Química Física de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales con la dirección de la Profesora Dra. Mabel. B. Tudino. Se presenta para optar al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Dedico y agradezco este trabajo

A mis padres, por su apoyo, amor y ayuda incondicional..

A mis hermanos, Nati, Gabi y Javo por estar siempre..

*A Pancho, por ser un Gran amigo y por
las buenas y las malas que pasamos.*

*Y muy especialmente a Ce., por su amor, su
mirada y sus caricias que me enloquecen.*

También estoy muy agradecido por el tiempo y las cosas que compartí en este largo período de tiempo con:

Mis compañeros y amigos de trabajo:

Lili, por su aguante, cariño y los té de las 4 en punto.
Moon, por su nobleza...
Jorge, porque aunque callado, ayuda en todo lo que puede.
Facundo, por darme una mano en muchos momentos.
A Eugenio y Sebastian, (espero que puedan continuar con el camino iniciado)
Julita, por su simpatía, seriedad y ajás.
A los que ya no están en las estas filas: Hernán, Maia, Lisandro y Sergio por los momentos compartidos.
Y a los jefes, Mabel y Osvaldo, por guiarme y apoyarme en esta etapa y en todo lo que pudieron.

Los buenos amigos, por tantas, pero tantas cosas:

A Koko Calvo, Ale W., Diego(te) Burrieza, Mati Jambony, Axel, Galo-Kuato, Pablo Guasón Ramos, Mariano B., Chuin Hodak, Javier R, Mariano L., Nico V.
A las chicas: Mari, Diani, Pauli, Vale y Nati
A Ricky Maio y al hoy. Sr Esteban (ex-Garbys)
A El Negro “mecolgué” Genovesse
A los amigos gabbeños, porque la frivolidad y la decadencia nos hicieron vivir experiencias inolvidables y nos ayudó a soportar muchas injusticias diarias.
A Jorge Casará,
To Mark,
A Carola, por su manera de disfrutar la vida
Al Rega, por demostrar que se puede hacer y disfrutar buena ciencia, sin necesidad de estar atado a viejas estructuras mentales.

A mis amigos de la vida Vale, Pablo R. y Chapa por los incontables buenos y malos momentos vividos.. Vale: Mil gracias por el diseño!!!
A Lila, por el largo camino que recorrimos juntos, por las cosas vividas y nunca agradecidas.

Institucionales:

Muy especialmente al Dr Horacio Mottola, por creer y ayudarnos con mucha fuerza en lo que hacíamos....

Al Lic. Ale Tróccoli por el trabajo realizado en conjunto

A mis compañeros y a las autoridades del DQIAYQF y del INQUIMAE

Al Servicio a Terceros del Laboratorio de Análisis de Trazas, Fundación Ciencias Exactas y Naturales y UBACyT por el apoyo económico para la realización de este trabajo



Flow injection

Difusión de resultados

Los resultados presentados en esta tesis fueron difundidos en las revistas internacionales con referato y en los congresos internacionales de la especialidad que se detallan a continuación:

Revistas con referato:

- “INTEGRATED CONDUCTIMETRIC DETECTION: MASS DISTRIBUTION IN A DYNAMIC SAMPLE ZONE INSIDE A FLOW INJECTION MANIFOLD”. F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino and O.E. Troccoli. *Analytica Chimica Acta*, **109**, 99-106, (1999).
- “PRACTICAL APPROACHES TO IMPROVE THE DETERMINATION OF MICROAMOUNTS OF Cr(VI) BY SPECTROPHOTOMETRIC FLOW INJECTION TRACE ANALYSIS WITH A SINGLE LINE MANIFOLD”. F.A. Iñón, F. J. Andrade, M.B. Tudino and O.E. Troccoli. *Journal of Flow Injection Analysis*, **17(2)**, 174-179, (2000), .
- “OSCILLATORY CONTROL OF SAMPLE DISPERSION IN A CONTINUOUS FLOW SYSTEM”, H.A. Bruno, F. J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino and O.E. Troccoli. *Analyst*, **126**, 394-398, (2001).

Congresos internacionales

- “STUDY ON PHYSICAL DISPERSION IN FIA: A MATHEMATICAL MODEL TO FIT AND PREDICT CURVE PROFILES” F.A. Iñón, F.J. Andrade, M.B. Tudino, O.E. Troccoli. VIII Flow Conference, Warsaw, Poland 6/2000.
- “NEW STRATEGIES TO IMPROVE SAMPLE TRANSPORT IN FLOW SYSTEMS: AN OSCILLATING REACTOR FOR “TUNING” DISPERSION”. H.A. Bruno, F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino and O.E. Troccoli. VIII Flow Conference, Warsaw, Poland 6/2000. Presentación oral.
- “DIFFERENT STRATEGIES TO ENHANCE SENSITIVITY IN FLOW INJECTION ANALYSIS: THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF Cr (VI)”, F.A. Iñón, F.J. Andrade, M.B. Tudino, O.E. Troccoli. DEAUVILLE CONFERENCE.SIXTH SYMPOSIUM ON ANAL.CHEM, VALENCIA, 22nd-26th June 1998. Presentación oral.
- “A NEW APPROACH TO THE STUDY OF PHYSICAL DISPERSION IN CONTINUOUS FLOW SYSTEMS.”, F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino, and O.E. Troccoli. VII FLOW CONFERENCE. Piracicaba, Brasil. 25-28 Agosto 1997.
- “IMPROVEMENTS ON THE SPECTROPHOTOMETRIC FLOW INJECTION DETERMINATION OF Cr (VI)”. F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino, and O.E. Troccoli. VII FLOW CONFERENCE. Piracicaba, Brasil. 25-28 Agosto 1997.
- “STUDIES ON DISPERSION IN FIA: THE INTEGRATED CONDUCTIMETRIC METHOD IN SYSTEMS WITH CHEMICAL REACTIONS” F.J. Andrade, F.A. Iñón, M.B. Tudino, and O.E. Troccoli., VII FLOW CONFERENCE. Piracicaba, Brasil. 25-28 Agosto 1997.

Tesis de Licenciatura

- Lic. Alejandro Tróccoli: “Modificaciones a CD++ para simulacion paralela y distribuida de modelos Parallel Cell-DEVS”. Director: G.Wainer. Depto. de Computación, FCEN-UBA

Los resultados que se presentan el Capítulo 5 y 6 están en la etapa de redacción, y se espera difundirlos en revistas internacionales durante el año en curso.

Resumen

La alta frecuencia de análisis y el escaso manipuleo de muestras son características propias de los sistemas de análisis por inyección en flujo (conocidos generalmente como sistemas FIA), lo que les otorga una gran relevancia en la química analítica contemporánea. Sin embargo, el FIA (sin una etapa de preconcentración) es inviable en aplicaciones que requieren bajos límites de detección, ya que presenta una disminución de la sensibilidad y un incremento en los límites de detección. Esta desventaja es causada por la dispersión característica que estos sistemas presentan y que afecta, negativamente, a dichos parámetros de mérito. La potencialidad analítica de estas técnicas se basa en controlar la dispersión, a través del control de los procesos difusivos de mezcla manteniendo la integridad de la muestra inyectada, que a su vez permite, conforme se requiera, manipular la *performance* de una determinación. Los intentos realizados para entender el mecanismo dispersivo son numerosos, pero existen puntos aún no esclarecidos como consecuencia del método empleado (estímulo-respuesta).

La presente tesis doctoral estudia el proceso de dispersión contemplando el estudio teórico de los fenómenos de transporte en FIA y su utilidad en la optimización de la *performance*. Para ello, se desarrolló una nueva metodología, la que fue denominada método conductimétrico integral (ICM) y consiste en medir la conductividad entre dos puntas de platino colocadas en ambos extremos de un sistema línea única y conectadas a un conductímetro. En tal sistema, se inyecta un dieléctrico (H_2O) en una solución transportadora conductora (HNO_3) y se monitorea la conductancia del sistema en función del tiempo. El ICM fue aplicado al estudio de sistemas en ausencia y presencia de una reacción química, evaluándose el efecto de las distintas variables operacionales sobre el perfil del mismo. El tipo de reacción química escogida fue la neutralización ácido-base ya que cumple con dos requisitos básicos: es rápida y brinda importantes cambios en la conductividad del sistema. A través de este método se puede analizar el fenómeno de dispersión en función del tiempo, hecho inédito hasta la fecha. Además, se ponen en evidencia detalles de la componente radial de la dispersión inaccesibles a la detección convencional puntual, así como la interdependencia entre las componentes física y química de la dispersión. Se define un nuevo coeficiente de dispersión física (IDQ), que surge como un medidor más robusto que el tradicional D de Růžička y Hansen.

Se propone un modelo matemático que ajusta el patrón de respuesta de las curvas conductimétricas y se muestran las relaciones entre estos perfiles con los parámetros de los picos FIA convencionales. Este modelo permite relacionar directamente el coeficiente IDQ con las variables experimentales del sistema FIA. Con el fin de mostrar dinámicamente la formación de las curvas experimentales, se analiza la potencialidad de técnicas de simulación (*random walk* y Cell-DEVs). Se comparan los patrones de variación predichos por la simulación en función de las distintas variables con los obtenidos experimentalmente, encontrándose un alto grado de concordancia.

Palabras claves: Inyección en Flujo, Dispersión, ICM, Modelado, Simulación, Análisis de vestigios

Summary

Flow injection analysis (FIA) is a widely used technique in analytical chemistry due to important features such as: high sample throughput, minimal sample handling and automation capabilities. Nevertheless, although a preconcentration stage is included, it may not be a suitable choice when trace analysis is required: a loss in sensitivity and an increase in detection limits (when compared to that of a similar batch procedure) are observed, which are ascribed to a global process called dispersion. Thus, mass transfer control plays a key role in any flow injection technique as, the final performance of the analytical system is related to this process. Many attempts have been made to understand the dispersion mechanism, but it seems to remain unelucidated, mainly as a consequence of the method used for these studies (stimulus-response).

In order to study physical dispersion a new method has been developed while allows the continuous monitoring of the process. The method measures the electrical conductance (G) of the whole system in function of time (t), by placing two platinum electrodes in both ends (before the injection valve and after the reactor) of a single line manifold. The injection of a dielectric fluid (H_2O) into the electrolytic carrier (HNO_3) produces a perturbation which is ascribed to the mass redistribution process undergoing inside the tube. The response curves at different flow rates, tube lengths and diameters, reactor types, injection volumes and electrodes location for systems involving or not a chemical reactions were obtained, and its relationship with the mass distribution of the analyte in the flow system is assessed. For system involving chemical reactions, acid-base neutralizations were chosen because of the sharp conductance changes and their fast kinetics. Comparison between G vs. t profiles for systems not involving a chemical reaction and their analogues, in which neutralization process is promoted, demonstrates an interdependence between physical and chemical processes. A new parameter for physical dispersion measurements (IDQ) is defined. This parameter can be evaluated as function of time, in contrast to the dispersion coefficient of Růžicka and Hansen .

A mathematical model for fitting experimental curves is proposed for the first time, and its correlation with the typical FIA peak parameters is presented. The proposed model fits the experimental curves with great precision and allows to predict the flow systems and adequate their performance to the analytical needs. Moreover, its possible to predict the IDQ coefficient when operational FIA variables are changed. Simulation techniques (random walk and Cell-DEvS) were employed to show and understand the ICM profile. Experimental and simulated profiles are compared as a function of the system's variables, showing an excellent agreement.

Keywords: Flow Injection, Dispersion, ICM, Modelling, Simulation, Trace Analysis

Índice

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.....	1
El análisis químico	3
Definición de FIA.....	5
Una introducción al FIA.....	6
Fundamentos del FIA.....	11
Tendencias actuales en FIA.....	15
Instrumentación general y sus características	21
Conclusiones	32
CAPÍTULO 2:DISPERSIÓN EN FIA.....	35
Del movimiento de fluidos en tubos a la dispersión en FIA.....	37
Descriptores de la Dispersión	64
Componentes del sistema y su influencia en la dispersión.....	78
Modelos para la dispersión debida al transporte	86
Ecuaciones de diseño	121
Conclusiones	136
CAPÍTULO 3: EL MÉTODO CONDUCTIMÉTRICO INTEGRAL (ICM)	139
Un nuevo enfoque para el estudio de la dispersión en FIA	141
Hacia un nuevo método	143
¿Que propiedad medir?	146
Aspectos teóricos relacionados con la propiedad medida	148
Bases del método conductimétrico integral.....	154
Parte experimental.....	156
Resultados y Discusión	159
Aplicaciones analíticas	197
Conclusiones	209

CAPÍTULO 4: HACIA UN MODELO MATEMÁTICO DEL ICM.....	213
Modelado de $G^*(t)$	215
Ajuste experimental de las curvas	228
Aplicando el modelo al IDQ.....	267
Modelo alternativo.....	269
Conclusiones	270
CAPÍTULO 5: TÉCNICAS DE SIMULACIÓN APLICADAS AL ICM.....	273
Introducción	275
Simulación de la Detección.....	276
Random walk.....	287
Forma del pulso de muestra: el “bolo”	343
Cell-DEvS	352
Comparación entre los métodos de simulación utilizados	356
Conclusiones	358
CAPÍTULO 6: EL ICM EN SISTEMAS EN FLUJO CON REACCIÓN QUÍMICA	363
Introducción	365
Aporte de una reacción química a la dispersión en sistemas en flujo.....	365
El ICM en sistemas con reacción química.....	373
Conclusiones	386
CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES Y PROYECCIONES FUTURAS	389
APÉNDICE 1: MODELADO MATEMÁTICO	397
APÉNDICE 2: ALGORITMOS DE SIMULACIÓN	413
GLOSARIO Y SÍMBOLOS UTILIZADOS	441
ÍNDICE DE FIGURAS, GRÁFICOS Y TABLAS.....	447
BIBLIOGRAFÍA.....	455

Capítulo 1

Introducción

"After a time, you may find that "having" is not so pleasing a thing, after all, as "wanting." It is not logical, but it is often true"
Spock, "Amok Time"

Capítulo 1:

Introducción

Resumen e índice

En este capítulo se presentan generalidades del análisis químico y las nuevas tendencias de automatización. Se analiza el papel de los sistemas de análisis en flujo en la automatización en Química Analítica, así como, las características de los mismos y su instrumentación general. Se describe además, la problemática que aborda este trabajo doctoral y sus objetivos.

El análisis químico	3
Definición de FIA.....	5
Una introducción al FIA.....	6
Fundamentos del FIA.....	11
Ventajas de FIA	14
Tendencias actuales en FIA	15
<i>Stopped Flow</i>	16
<i>Sinusoidal Flow Injection Analysis</i> y <i>Sequential Injection Analysis</i> (SIA).....	16
Multiconmutación	18
Instrumentación general y sus características	21
Propulsión.....	21
Inyección.....	22
Inyección delta	25
Inyección tipo <i>slug</i>	25
Inyección en tiempo	26
Conductos.....	27
Detección.....	28
Clasificación de detectores	29
Mean value detector	29
Cup-mixing value detector	30
Otros detectores.....	30

Características de la detección en flujo.....	31
Conclusiones	32

El análisis químico

A fines del siglo XIX, la American Society of Microscopist afirmó que cuanto mejor fuera un instrumento de medición, más confiables serían los datos obtenidos y, además, que el mejor trabajo no puede realizarse aún por el mejor de los expertos sin el mejor de los instrumentos¹. Si bien el desarrollo del instrumental químico produjo el avance casi insospechado en el tipo y la calidad del análisis químico, no es cierto que con sólo el mejor instrumento se logre el mejor análisis. Esta falacia es fruto del poco peso relativo que se asignaba a los procedimientos y al control de la calidad de los datos emitidos aún hasta fines del siglo XX.

Quizás no sea posible determinar en qué momento el análisis químico se transformó en una práctica profesional. Hacia fines del siglo XIX era de carácter puramente experimental, hasta que la teoría y la práctica empezaron a fusionarse y consolidarse durante el siglo XX. Gradualmente se empezó a tomar conciencia de que los procesos químicos estaban basados en principios científicos y que el conocimiento de estos principios eran importantes en muchos términos (por ejemplo, de competencia industrial) y, por lo tanto, era necesario optimizar los recursos humanos educando y transfiriendo habilidades técnicas a través del conocimiento de tales principios. En cuanto al material del laboratorio, este fue evolucionando desde la aparición de los mecheros, buretas, higrómetros, pipetas (en los siglos XVIII y XIX), hasta las modernas técnicas instrumentales de análisis de nuestros tiempos.

El siglo XX se caracterizó por las mejoras en las herramientas conceptuales e instrumentales disponibles, sumadas a una aproximación diferente para enfrentar problemas analíticos. Como en algunos otros campos, las guerras impactaron positivamente en las ciencias químicas a través del desarrollo de nuevos compuestos y nuevas técnicas de análisis, formación de recursos humanos, la búsqueda y obtención de información en forma más rápida y precisa, etc. Este progreso fue acompañado y potenciado por avances en el campo de las ciencias duras (como el de la física) y la revolución en la electrónica, que permitieron, a partir de la mitad de siglo, introducir al análisis químico en la era instrumental.

En la década del 60 aparecieron los métodos electroanalíticos, mientras que los métodos espectroscópicos ya se habían establecido como poderosas herramientas en este campo.

Para este momento, las técnicas cromatográficas que revolucionaron los '50 con el análisis de mezclas de compuestos orgánicos e inorgánicos, ya gozaban de una amplia aceptación en la comunidad científica. Toda esta revolución instrumental, más el devenir de la electrónica digital y la incorporación de computadoras en el laboratorio, facilitó el camino para el desarrollo de la automatización de las técnicas analíticas, es decir, sistemas de análisis donde se reduce la necesidad de operaciones manuales.

Otros factores importantes que acentuaron la tendencia a la automatización del análisis químico debe incluir sin duda la sofisticación de los instrumentos y de las metodologías de análisis, el aumento en el volumen de muestras a ser procesadas, la complejidad de los nuevos problemas analíticos, el costo de los recursos humanos calificados y la necesidad de aumentar la velocidad de respuesta en forma de resultado para disminuir los costos.

El análisis químico es fundamental en todo proceso (*v.g.*, industrial) en el que es necesario el control de alguna variable química y ha adquirido gran importancia debido a los requerimientos crecientes en el control de la especificación de productos, al cumplimiento de normas (*v.g.*, ambientales) cada vez más estrictas y a sus implicancias económicas. Este análisis químico se basa cada vez más en el uso de técnicas instrumentales total o parcialmente automáticas y es la base de muchos acuerdos y transacciones comerciales a nivel nacional e internacional. Así, a nivel industrial, los procedimientos instrumentales analíticos desarrollados han permitido la optimización de procesos industriales, mejorando la eficiencia de producción y disminuyendo el costo.

Como parte de la automatización de las técnicas analíticas, se debe incluir el uso extendido del monitoreo en-línea (*on-line*): el control del sistema a analizar se hace en la línea de producción sin necesidad de tomar una muestra del mismo y enviarla posteriormente al laboratorio para ser analizada. De esta manera, se ha permitido reducir el tiempo de respuesta, en particular, el tiempo transcurrido entre la toma de muestras en planta y el análisis en el laboratorio. Obviamente, la automatización de un análisis químico puede estar involucrada en una o en todas sus etapas: desde el muestreo, la preparación de la muestra, hasta el informe final y el almacenamiento de la información, incluyendo etapas intermedias como estandarización, calibración y colección de los datos.

Aunque a primera vista la automatización pareciera ser sólo un problema o un objetivo de una ciencia en particular, en realidad debe ser encarada desde un punto de vista multidisciplinario, puesto que las habilidades que se requieren para que sea efectiva y total

incluyen: electrónica, química, estadística, informática, organización y gerenciamiento. Esto ha llevado a la generación de nuevas teorías, filosofías de trabajo y aplicaciones en los procesos químicos, generando grandes incentivos en investigación básica y desarrollo de procesos.

Con esta óptica, los sistemas de análisis basados en operaciones en flujo han sido estudiados y aplicados satisfactoriamente y con grandes ventajas en laboratorios de investigación e industriales. Entre estas técnicas se encuentra el Análisis por Inyección en Flujo (FIA, Flow Injection Analysis), que se ha estudiado y aplicado intensiva y extensivamente, habiendo contribuido a la automatización de los análisis químicos por vía húmeda. Además, con esta técnica se hicieron factibles análisis “declarados” imposibles de realizar por técnicas convencionales en *batch*. Sin embargo, quedan aún ciertos aspectos básicos relacionados con la teoría del FIA aún no esclarecidos que permitirán una notable mejora en sus aplicaciones. Sobre esta técnica en general y este tópico en particular versa este trabajo de tesis doctoral, por lo que se describirán a continuación las características de la misma y se mostrará el “estado del arte” en sus aspectos fundamentales.

Definición de FIA

Flow Injection Analysis, FIA, es un concepto de fácil comprensión, pero de difícil definición (al menos extensiva). Dada la gran versatilidad del FIA, es difícil capturar su amplio campo de acción y sus múltiples facetas en un párrafo de pocas líneas. Existen dos definiciones actualmente en uso: para el ámbito académico y el industrial². Una definición académica del FIA dice:

“Obtención de información a través de un gradiente de concentración formado a partir de la inyección de un fluido en una zona bien definida y dispersado en un flujo continuo y no segmentado de una solución de transporte (o carrier)”

En cambio, el FIA ha sido definido en el campo industrial como:

una técnica analítica, simple y versátil para automatizar el análisis químico por vía húmeda, basada en la manipulación física y química de una zona de muestra dispersada desde su inyección en un carrier que fluye hacia un detector ubicado aguas abajo.

La definición académica nos aproxima a los fundamentos del proceso FIA, mientras que la definición industrial nos acerca a la utilidad analítica.

Una introducción al FIA

El análisis por inyección en flujo surge de la tendencia a automatizar el análisis químico, buscando una alternativa a la manipulación manual de las soluciones y estos aspectos se ven reflejados en las definiciones del FIA. Sin embargo, el FIA no surge “de la nada”, sino que evoluciona de un predecesor que ya había revolucionado la concepción del análisis químico, en especial en el campo del análisis clínico y de la manipulación de muestras: el análisis por inyección en un flujo segmentado por aire (CFA, *Continuous Flow Analysis*).

El FIA pertenece a una familia de métodos basados en la inyección de una muestra en una corriente o flujo de una solución (*carrier*) no segmentada que transporta a la muestra (que contiene al analito o los productos de reacción del analito) a través de un modulador (sea físico o químico) hasta el detector. Entre este variado grupo de métodos, además del FIA, cabe mencionar la cromatografía y la electroforesis capilar. Todos estos métodos pueden ser descritos por el mismo diagrama de bloques que muestra la Figura 1-1a. Bajo esta concepción se puede diferenciar a estos métodos en la función del modulador, el que altera la onda cuadrada original (que representa la inyección) para transformarla en un cromatograma, electroferograma o simplemente en un pico FIA (fiagrama) (Figura 1-1).

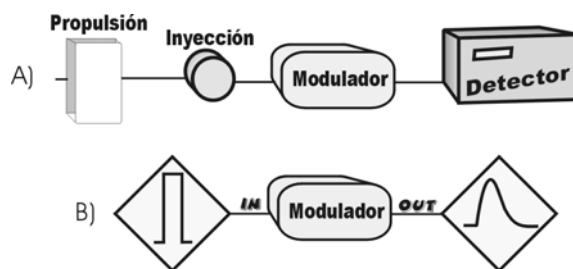


Figura 1-1: Sistemas en flujo: Estímulo Respuesta.

Así, se pueden entender las diferencias entre estas técnicas si se analiza la función del modulador y las fuerzas que interactúan en él (o sus propiedades). Más aún, el nombre de las técnicas en sí termina siendo definida por el modulador: para cromatografía una columna separadora, para electroforesis un campo eléctrico y para análisis en flujo un reactor.

La diferencia primaria que puede encontrarse entre FIA y las cromatografías es que en estas últimas existe una transferencia de masa entre dos fases. Sin embargo, la diversidad de sistemas FIA publicados hasta la actualidad incluyendo todo tipo de separaciones dificulta, mas allá de la instrumentación y su costo, el trazado de una línea marcada entre ambas técnicas.

No obstante, la diferencia fundamental entre cromatografía e inyección en flujo radica en que la resolución de la primera se obtiene a través de la repetición de las interacciones que modulan la velocidad de migración diferencial de las distintas especies a través del sistema, mientras que en FIA, se explotan las reacciones químicas para transformar los analitos en especies que puedan ser selectivamente cuantificadas por un detector.

La técnica predecesora al FIA, el CFA, fue introducida por Skeggs³. En ésta, la muestra y los reactivos reaccionan en el viaje a lo largo de un tubo que los conduce a un detector. Las distintas secciones de fluido (reactivo) donde se intercalaba la muestra que viajaba al detector deben estar separadas por burbujas de aire para reducir la dispersión longitudinal de la misma, minimizar la interacción entre muestras (o *carry over*), favorecer la mezcla e incrementar la frecuencia de análisis. Como señala Betteridge⁴, la revolucionaria concepción que Skeggs introdujo en el análisis químico se asemeja a la innovación de Henry Ford cuando creó la línea de montaje en la industria automotriz.

Numerosos investigadores dedicaron esfuerzos en maximizar la potencialidad de estos sistemas. Entre ellos cabe mencionar los trabajos de Snyder *et al.*^{5, 6} quienes remarcaron la importancia del entendimiento del proceso de dispersión en estos sistemas a la hora de optimizar su diseño. La palabra “dispersión” será empleada innumerables veces en esta tesis, por lo que será definida en forma general en este Capítulo para ser exhaustivamente discutida en el Capítulo 2.

La dispersión caracteriza la distribución o esparcimiento de materia o radiación en un cierto medio. Este proceso tiene su origen en la heterogeneidad que se le impone a una sustancia cuando es sometida a la acción de un gradiente. Tiene componentes físicos o químicos aunque, en lo que se refiere a los estudios en flujo continuo, sólo se han tenido en cuenta los procesos físicos: convección y difusión⁷.

Růžička y Hansen introdujeron el FIA (en realidad inicialmente lo llamaron *nonsegmented continuous flow analysis*) en 1975⁸ demostrando que la separación de la muestra por burbujas

de aire no solo es innecesaria para evitar el *carry over*, sino que introduce problemas de aplicación importante como la imposibilidad de garantizar la reproducibilidad de los tiempos de residencia de la muestra dentro del sistema. En la técnica no segmentada se busca mantener la integridad del pulso de muestra inyectado controlando la mezcla a través de las condiciones hidrodinámicas dentro del sistema. La implicancia analítica es directa: en las técnicas de flujo segmentado se debe medir a tiempos de reacción completa (una vez alcanzado el equilibrio), mientras que en FIA este requisito es innecesario. Aunque en las técnicas segmentadas se alcanza el equilibrio y así se obtiene la misma sensibilidad que en un sistema en *batch*, no es posible explotar la cinética química y la cinética de mezclado de reactantes (técnicas de gradiente), ambas grandes potencialidades del FIA, como variables de ajuste a la respuesta analítica. A esto deben sumarse los inconvenientes prácticos que acarrea la introducción de burbujas en un sistema al que se le acoplan todo tipo de detectores.

Aún más, el sistema de remoción de burbujas contribuye significativamente al ensanchamiento de la muestra en el sistema⁹ disminuyendo significativamente la frecuencia analítica. Sin embargo, Snyder¹⁰ demostró que esta afirmación es dependiente del tiempo de residencia deseado, observándose anchos de pico FIA menores que en CFA para tiempos cortos ($t = 10$ s), relación que se invierte a tiempos mayores ($t > 200$ s), donde el ancho de pico en CFA puede ser 10 veces menor que en FIA (dependiendo de la configuración del reactor utilizada en FIA). El autor concluye que para sistemas que involucran reacciones lentas (que requieren largos tiempos de residencia) CFA es la mejor opción. Sin embargo, para utilizar las palabras de Tijssen¹¹, puede decirse que en cualquier caso los sistemas en flujo continuo tienen mejor *performance** que los segmentados.

Otra desventaja de los sistemas segmentados es un mayor consumo de reactivos¹² respecto de FIA. Estas diferencias se han agudizado aún más con las modificaciones actuales en FIA que han reducido notablemente el consumo dejando a los CFA prácticamente fuera de competencia. Finalmente, la importancia del FIA no reside solamente en un mejor transporte o una mejor inyección, sino en su versatilidad que permite realizar cualquier operación química en el medio del viaje entre el inyector y el detector.

* Es la castellanización del vocablo inglés homónimo. Si bien esta palabra no existe en idioma español, es extensamente utilizada en Química Analítica y será utilizada a lo largo de este trabajo. Se entiende por "Performance Analítica" al conjunto de parámetros que definen la potencialidad y aplicabilidad de un método de análisis. Entre estos parámetros se encuentran el límite de detección, el ámbito dinámico lineal, la sensibilidad, la reproducibilidad, la repetitividad, la frecuencia analítica, la especificidad, el costo del análisis (consumo de reactivos, consumo de muestra, producción de residuos), entre otros.

De esta forma, el FIA emerge como una gran alternativa a la automatización del análisis químico de alta frecuencia de análisis. Su flexibilidad y versatilidad, sobre todo en el control de la dispersión y el uso de dicho control para satisfacer diferentes aplicaciones analíticas, lo hacen irremplazable en laboratorios de análisis moderno.

Parte del éxito del FIA se basa en la facilidad de entendimiento de los principios fundamentales y la simpleza de su implementación. La instrumentación consta de componentes sencillos y baratos y provee una manera simple de automatizar la mayoría de los procesos que se realizan manualmente por la vía húmeda en cualquier laboratorio analítico. A su vez, la facilidad de aislar las distintas etapas del análisis de la atmósfera del laboratorio disminuye los riesgos de contaminación.

Cualidades como la reproducibilidad, la repetitividad y la elevada frecuencia de análisis fortalecieron al FIA como herramienta de análisis y manipuleo de muestras, constituyendo la reproducibilidad en dispersión (alcanzable por el control del tiempo, volumen de inyección y diseño del *manifold*) el pilar fundamental de la técnica. Pero mas allá de estas cualidades, lo sorprendente del FIA es su capacidad para “hacer química” en tubos cuasi capilares mientras la muestra viaja del inyector al detector durante un tiempo relativamente corto.

En el caso de las técnicas por inyección en flujo, dos procesos ocurren simultáneamente: la dispersión física del pulso de muestra inyectado en el canal del *carrier* y la(s) reacción(es) químicas que pueden acontecer. Estos procesos se repiten reproduciblemente entre muestra y muestra y brindan a la técnica una desviación estándar relativa muy baja, en general del 1%. La señal obtenida por el detector, que cualquiera sea el método depende de la concentración de una especie química (el analito en cuestión o su producto de reacción) en una sección del fluido, va a reflejar estos dos procesos.

Luego, el objetivo es poder vislumbrar los procesos involucrados en la dispersión y poder predecir la respuesta resultante en función de las condiciones de contorno experimentales. De esta forma se podrán diseñar sistemas FIA prediciendo los tiempos de aparición de la señal, el ancho del pico y la sensibilidad esperada. La potencialidad analítica de la técnica se basa en controlar los procesos difusivos de mezcla manteniendo la “integridad” de la muestra inyectada, siendo éste el punto clave para controlar la *performance* analítica.

Parámetros tales como tiempo de aparición, dispersión de la muestra y tiempo total de residencia son importantes a la hora del diseño de sistemas FIA. Ciertas guías prácticas fueron propuestas por Ružička y Hansen¹³ para la optimización de los mismos. Si bien estas guías indican la influencia del cambio de alguno de los parámetros del sistema en la dispersión, no brindan soluciones cuantitativas al momento de decidir qué dimensiones de *manifold* y reactor, velocidades de flujo, etc. deben usarse. Estas reglas surgen de la ecuación convectiva difusiva enunciada por Taylor¹⁴, pero aunque útiles, son extraídas de condiciones de contorno que no son aplicables a la mayoría de los sistemas FIA¹⁵. Teniendo en cuenta estas condiciones, se han utilizado varias aproximaciones con el propósito de entender, predecir y modelar la influencia de las distintas variables en la respuesta analítica obtenida.

La aproximación al entendimiento de los procesos básicos se han realizado de tres formas claramente individualizables: tratamiento teórico de los procesos difusivo-convectivos, simulaciones y deconvolución de los perfiles de pico obtenidos experimentalmente. Si bien en todos los sistemas FIA desarrollados hasta la actualidad la detección es puntual y ocurre a una cierta distancia de la inyección, la dispersión es un proceso continuo. Por ende, estos métodos fallan en que no existe un arreglo experimental que pueda seguir la evolución del pulso inyectado en función del tiempo. Este pulso inyectado es sólo monitoreado en un punto fijo, pero existe una combinación infinita de procesos que pueden generar el mismo perfil obtenido experimentalmente¹⁶.

Este trabajo de doctorado busca brindar una solución al problema a través del uso de un nuevo sistema de monitoreo que permite mirar al sistema FIA como un todo. Se presenta un novedoso método que mide la conductancia de todo el canal de flujo en función del tiempo para obtener perfiles característicos que revelan en forma continua e integrada la dispersión de la muestra en sistemas con ausencia y presencia de reacción química. A su vez, se propone un modelo para explicar y predecir los perfiles obtenidos. Finalmente, se discuten las ventajas y desventajas del método propuesto en términos de su utilidad analítica.

De esta manera se ha decidido estructurar la presente tesis como se indica: el resto del primer capítulo describe los sistemas FIA y sus arreglos experimentales; el Capítulo 2 revea los estudios realizados hasta la fecha en lo referente a dispersión física; el Capítulo 3 presenta el Método Conductimétrico Integral (ICM) y define un nuevo parámetro para estimar la dispersión de un sistema, el Capítulo 4 describe el modelo que explica los perfiles

obtenidos así como la forma de utilizar este sistema a la hora del diseño de una configuración optimizada; en el Capítulo 5 se aplican técnicas de simulación para explicar los perfiles ICM obtenidos; el Capítulo 6 comienza a explorar la aplicabilidad del método en sistemas donde existe reacción química. Finalmente, en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones generales del trabajo.

Fundamentos del FIA

La principal característica que debe cumplir cada uno de los componentes de un sistema en flujo (inyección, transporte (propulsión, reacción, etc.), detección) es la reproducibilidad. Dada la dinámica del análisis, en particular la forma de realizar la calibración, conocer el volumen real (*v.g.*, de inyección) no es primordial para determinaciones rutinarias pero sí para la optimización y el estudio en profundidad de estos sistemas

La reproducibilidad en tiempo es crucial dado que, en general, se mide en zonas donde la variación de la función respuesta versus tiempo es elevada. En pocos casos se mide a tiempos donde la reacción química ha alcanzado el equilibrio (al menos en alguna porción de la muestra). Además, en la mayoría de los casos tampoco hay equilibrio en las propiedades físicas de la muestra. Esto último impone al sistema FIA la necesidad de que el patrón de transporte de muestra sea también reproducible. Ésta es una de las características del FIA que, a diferencia de CFA, permite realizar la determinación sin que la reacción química haya concluido. En términos prácticos, en FIA se imponen características especiales al sistema de propulsión y al material y geometría de los tubos utilizados (*v.g.*, para minimizar cualquier tipo de pulsación en el flujo).

Růžicka y Hansen¹³ entienden al control de la dispersión como la estrategia que lleva a poder controlar los parámetros del flujo para lograr la respuesta óptima en una dada aplicación analítica. Esta respuesta es analizada en general como altura de pico y la dispersión, en términos de cuántas veces disminuye la señal del sistema en flujo comparado con aquella de la técnica en *batch* una vez alcanzado el estado estacionario.

Para Růžicka y Hansen, la dispersión marca el grado de dilución de la muestra y ha sido clasificada cualitativamente (baja, mediana o grande) dependiendo del grado de pérdida de la señal del sistema en flujo con respecto al estado estacionario. En el próximo capítulo se analiza esta división.

Sin embargo, dispersión y dilución no van de la mano, puesto que, en la mayoría de los casos, la medida realizada no es una propiedad de todo el volumen inyectado sino de una porción dada, con lo cual, puede haber gran dilución junto con dispersión mínima en el punto de interés.

Los sistemas con dispersión baja han sido concebidos, en un principio, para transportar la muestra de manera precisa hasta el detector en toda determinación donde no se requiere modificar al analito en solución, por ejemplo, para medir en propiedades físicas (*v.g.*, conductancia, pH, etc.) o como forma de introducción de muestras en espectrómetros de emisión/absorción atómica. En estos casos, el sistema en flujo simplemente se comporta como una forma de introducir la muestra en el detector de forma reproducible. Por ejemplo, en absorción atómica, el dispensar la muestra a través de un sistema en flujo a una velocidad ligeramente superior a la velocidad de aspiración del capilar del nebulizador disminuye drásticamente la varianza de la señal obtenida¹⁷. La forma clásica de alcanzar valores de dispersión bajos es a través del uso de grandes volúmenes de inyección, o más precisamente, de una relación volumen inyección a volumen total del sistema próxima a la unidad, pero aumentando el ancho de la señal obtenida y disminuyendo consecuentemente la frecuencia analítica del método.

No necesariamente por obtener un perfil angosto o ancho se logra un control de la dispersión adecuado para cualquier aplicación analítica. De hecho, una de las virtudes del FIA es la utilización de los gradientes de dispersión generados en el sistema entre la muestra y el *carrier* para aplicaciones analíticas diversas. Ružicka *et al.*¹⁸ utilizaron dichos gradientes para el desarrollo de titulaciones, en las que el ancho del pico está relacionado con la concentración de la muestra. De esta forma, para estas aplicaciones se deberán utilizar sistemas de dispersión alta ya que el aumento del ancho de pico permite el discernimiento de los perfiles formados. Otro ejemplo del uso de estos perfiles es la medición de cinética de reacciones, ya que se puede lograr barrer distintos ámbitos de relación reactivos/reactantes a un mismo tiempo de reacción (determinado a través del tiempo de residencia del analito) y en una sola medición¹⁹.

Sin embargo, es imprescindible minimizar la dispersión para el análisis en el campo de los vestigios o trazas, dado que su aumento va de la mano con una disminución de la sensibilidad y un empobrecimiento del límite de detección. Para este tipo de aplicaciones es necesario obtener la máxima señal posible, es decir, la información analítica debe extraerse del máximo de la señal obtenida.

Una característica importante del FIA es la aplicación del rango lineal de la técnica. Bajo la concepción de una técnica estática, si en una técnica en flujo se alcanzara la misma sensibilidad que la del estado estacionario, el rango lineal de la técnica en flujo debería ser igual al de la técnica en *batch*. No obstante, el uso de gradientes de concentración es también una forma de ampliar el ámbito dinámico lineal de una técnica, puesto que, dependiendo de la zona sensada, existirá una relación distinta muestra/*carrier*, que será óptima en el máximo del transiente* FIA. La elección del máximo de medición era fundamental cuando el registro gráfico de la señal se realizaba mediante un integrador, pero hoy en día, se realiza a través de una computadora, lo que permite seleccionar distintas zonas de observación de la señal y por ende distinta *performance* en función del objeto analítico (*v.g.*, disminución de la señal y aumento del ámbito lineal).

En cuanto a los sistemas FIA con reacción química, se ha planteado la necesidad de obtener una mezcla entre los reactivos y el centro de la muestra, requiriéndose así un sistema con dispersión media. El punto aquí es que, como señalan Reijn *et al.*²⁰, la eficiencia de mezclado en tubos rectos no es buena e involucra un cierto grado de dispersión (que acota la longitud del tubo) aún para reacciones rápidas.

Chalk y Tyson²¹ estudiaron la influencia de la geometría del *manifold* (monolínea, doble línea con confluencia y configuración reversa) en la sensibilidad obtenida para un sistema con reacción química (Fe^{+2} /orto-fenantrolina). Estos autores demostraron que bajo condiciones apropiadas todos los sistemas rinden la misma sensibilidad. Por otro lado concluyen que la mayor sensibilidad se obtiene cuando se logra minimizar la “dilución” del pulso inyectado, maximizando la concentración de los reactivos. Así, la introducción de mejoras significativas en un sistema con reacción química debe basarse en mejorar la provisión de los reactivos más que en la geometría del *manifold*. Para controlar la dispersión en sistemas que requieran la conversión de especies químicas se pueden aplicar los mismos procedimientos utilizados para dicho fin en sistemas en flujo sin reacción química.

La problemática esencial relacionada con dispersión reside en que suele confundírsela con la necesidad de mezclar. Se debe lograr un contacto entre la zona de máxima concentración de muestra y los reactivos de modo de reducir la dispersión física, crucial,

* *transiente* es la castellanización del vocablo inglés *transient*. Si bien esta palabra no existe en idioma español, es extensamente utilizada en Química Analítica e Industrial para describir señales transitorias, es decir que tienen su desarrollo completo (aparición y desaparición) en un intervalo acotado de tiempo. Por su uso extendido en estas disciplinas se ha preferido utilizar, en el desarrollo de este trabajo, el vocablo transiente en lugar de la palabra “transitorio”.

por ejemplo, en el análisis de vestigios. De esta manera, existe un compromiso entre el tiempo de reacción necesario y el tiempo de residencia del analito en el sistema, dado que el primero, obviamente, manejará el grado de avance de la reacción y el último provocará un ensanchamiento del pico y por ende un empobrecimiento en la frecuencia de análisis. Consecuentemente, la forma de transporte ideal será aquella que permita que el “tapón” de muestra con reactivos se mantenga lo más compacto posible en su viaje al detector. En otras palabras, se debe minimizar la variación de la dispersión en función del tiempo, puesto que, de otra forma, los sistemas de dispersión media serán sólo adecuados para reacciones muy rápidas y para toda reacción lenta se requeriría de sistema de dispersión alta.

Ventajas de FIA

En resumen, entre las características que se han descrito de las técnicas basadas en flujo, en especial FIA, cabe mencionar las siguientes ventajas:

- Es aplicable a una gran cantidad de analitos, permitiendo la realización de distintas operaciones químicas y el uso de detectores fotométricos y electrométricos convencionales.
- La instrumentación es sencilla y barata.
- El mantenimiento del equipo es bajo.
- Cuando se utilizan analizadores *on-line*, la operación puede ser autónoma por largos períodos de tiempo, obteniéndose resultados en tiempo real así como foto detallada del perfil de variación de concentración del analito, por ejemplo en el tiempo. Esta información detallada no se obtiene cuando se utilizan muestras colectadas y enviadas posteriormente al laboratorio, pero puede ser útil para compuestos que necesitan medirse *in situ*.
- Buena exactitud y precisión (R.S.D típica 0.1-2%)
- Es fácilmente adaptable a los requerimientos básicos que cualquier protocolo de control de calidad exige.
- Las múltiples posibilidades para adicionar componentes al *manifold* permiten realizar operaciones complejas como ser diluciones, enriquecimiento de vestigios, permeación de gases, diálisis, etc.

- La separación del sistema de la atmósfera del laboratorio disminuye los riesgos de contaminación.

Tendencias actuales en FIA

El FIA, originalmente concebido como la explotación de los gradientes de concentración formados por el proceso de dispersión de muestra en un flujo constante de *carrier*, está mutando hacia otras técnicas que buscan suplir algunas de sus desventajas, a saber:

- Si bien el FIA disminuye marcadamente el consumo de reactivos, el uso de los mismos no está optimizado ya que son bombeados continuamente.
- Las estrategias de control de la dispersión hacen necesario utilizar *manifolds* largos cuando se requieren tiempos de residencia largos.
- Las reacciones químicas están muy ligadas al proceso de dispersión física.
- Cuando se lo quiere emplear continuamente por largos períodos de tiempo no resulta económico (por el consumo de reactivos) y no es fácil mantener el flujo constante debido al deterioro de los tubos y a los cambios de presión.
- Las diluciones en línea aumentan el consumo de reactivos durante el tiempo requerido para llevar a cabo dicha dilución. Además, hacen más complejo el sistema porque requieren de bombas adicionales y un control computarizado

Estas nuevas tendencias son aquellas que se basan en la programación del flujo (*stopped flow*²², *reversed flow*, *sinusoidal flow*^{23, 24}, *sequential flow*²⁵) y la multiconmutación²⁶⁻²⁸. Estos conceptos son inaplicables a las cromatografías ya que en éstas se requiere de un flujo continuo y monótono para lograr que los analitos presentes en una muestra puedan ser resueltos respecto de la dispersión que sufren el pulso inyectado en el sistema y de la dispersión que sufren las bandas de elución de los analitos. En cambio, el FIA busca convertir efectivamente los analitos de interés en especies detectables selectivamente, por lo que necesita una interdispersión de la zona de muestra y reactivos. De esta forma, no es requisito indispensable que el flujo sea constante en una sola dirección sino, simplemente, que el patrón sea reproducible. En este hecho se basan las técnicas que se describirán a continuación

Stopped Flow

Entre las técnicas modernas derivadas del FIA es quizás el *stopped flow* la más fácil de implementar, presentando una gran versatilidad²². En la misma, la muestra es inyectada como en FIA convencional, pero el flujo del *carrier* es detenido cuando la muestra (y reactivos) alcanzan la celda de flujo, lo que presenta varias ventajas^{2, 22}. Entre ellas, cabe señalar que la dispersión física se minimiza (sólo continúa por difusión) mientras que la reacción química sigue (se desacoplan ambos procesos), incrementándose la sensibilidad tanto por mayor tiempo de reacción como por menor dispersión de los productos. El consumo de reactivos así como los residuos generados disminuyen y, a través del control del tiempo de detención, puede seleccionarse el rango de concentraciones deseado así como realizar medidas cinéticas (muy útiles para determinaciones a distintas longitudes de onda donde intervienen distintas velocidades de reacción). Sin embargo, *stopped flow* posee la desventaja de tener que contar con un sistema de control temporal robusto y reproducible de modo de no afectar la precisión.

Sinusoidal Flow Injection Analysis y Sequential Injection Analysis (SIA)

Los sistemas de flujo sinusoidal²³ evitan que la muestra sea transportada rápidamente al detector (minimizando también la distancia que la muestra debe recorrer) para dar tiempo a que se mezcle y reaccione con los reactivos. Para ello, se realizan cambios repetidos de la dirección de flujo del *carrier* para lograr el grado de mezcla y el tiempo de reacción deseados. Comparado con el sistema convencional, esta técnica disminuye el consumo de reactivos drásticamente pero posee una menor frecuencia analítica, típicamente, la mitad. En la instrumentación de esta técnica se inspira el denominado análisis por inyección secuencial en flujo (SIA)^{24, 25, 29}.

El SIA nació como respuesta a dos problemas esenciales del FIA: la complicación de los *manifolds* y la necesidad de su uso en Control de Procesos. El primero de los problemas surge con la adición de pasos a un sistema dado que multiplica los canales de trabajo haciendo más difícil su optimización. A su vez, esto lleva también a un aumento en el consumo de reactivos.

Por otro lado, es importante definir el uso que se le dará a una técnica de análisis. En el caso particular del Control de Procesos, la técnica debe ser robusta, confiable, estable a

largo plazo (como mínimo días), requerir poca atención de los analistas y mínimo uso de reactivos.

Así, el FIA con su estrategia de flujo continuo presenta desventajas tales como alto consumo de reactivos y muestra, requiere inspección constante de la bombas peristálticas (en general no diseñadas para el uso ininterrumpido), necesidad de recalibración frecuente y de una reconfiguración manual del sistema. Estos hechos no son un problema mayor en el laboratorio de análisis, pero son factores de alto costo (incluyendo mano de obra) en Control de Procesos.

El SIA aborda esta problemática, simplificando el sistema. Sólo usa una bomba estilo pistón (permite dirigir el flujo de forma precisa en ambas direcciones), un solo canal y una sola válvula. Esta válvula, a diferencia de las usadas en FIA, no es inyectora sino selectora. A través de ella los volúmenes de la solución *carrier*, de la muestra y de los reactivos son medidos de forma precisa y aspirados a una porción del tubo, o *coil* * de reacción. Finalizado este primer paso de carga (en el que se obtiene una especie de sandwich o empaquetamiento de *carrier*, muestra y reactivos), la válvula cambia a la posición del detector. En este paso puede hacer movimientos en ambas direcciones para facilitar el mezclado o en una sola dirección para transportar la carga del *coil* de reacción hacia el detector. En este viaje, los distintos pulsos de las distintas soluciones cargadas en el *coil* se dispersan entre sí.

Por otro lado, el SIA reduce la complejidad de los sistemas FIA de múltiples canales, manteniéndolos sencillos (esencialmente monolínea) alrededor de una válvula selectora. Los parámetros de optimización son: el volumen tomado de cada solución, la velocidad de flujo y el período de tiempo en el que el flujo se detiene o se mantiene en la misma dirección. En caso de requerir canales adicionales se deben incluir bombas adicionales (*i.e.*, una por canal adicional), lo que complica el sistema de control. El problema de la dilución en línea no está del todo resuelto en SIA, puesto que, en general se produce una gran dispersión del pulso de muestra que se traduce en una marcada distorsión del perfil de la señal.³⁰⁻³².

La mayor potencialidad del SIA se alcanza a través de una alta penetración entre reactantes (mayor mezclado), aumentando la dispersión axial, de modo de explotar al máximo los

* Aunque *coil* no es una palabra del idioma español, se la utiliza ampliamente para describir formas espaciales helicoidales.

gradientes formados que logran un contacto íntimo entre las distintas porciones. Sin embargo, esto genera una dispersión física mucho mayor que la de los sistemas convencionales, que puede traducirse en un empobrecimiento de la *performance* analítica de la técnica (*v.g.*, sensibilidad, límite de detección).

Multiconmutación

La multiconmutación es una modificación del FIA que nació con la idea de aumentar la versatilidad de los sistemas en flujo, disminuir el consumo de reactivos, mejorar la mezcla entre muestra y reactivos y facilitar la automatización. El concepto no es del todo novedoso, ya que se lo veía como posible a principios de los '80^{33, 34} donde se imaginaba un sistema de análisis que pudiera mutar (tener diversos estados posibles) varias veces en una determinación. La multiconmutación como técnica de análisis fue descrita en 1994²⁶ y a partir de entonces numerosos trabajos muestran la potencialidad de la misma^{27, 28}. Una de las grandes ventajas de esta técnica es que explota la inyección de secciones sucesivas de muestra y *carrier* (*tandem stream*²⁶), donde el volumen de cada sección es fácilmente seleccionable. Por otro lado, genera sistemas en flujo con zonas activas en distintos sectores del *manifold*, lo que sin duda garantiza una gran versatilidad.

La técnica utiliza válvulas solenoides de tres vías, cuya operación temporal se realiza a través de un controlador digital (*v.g.*, una PC). Un sistema sencillo se muestra en la Figura 1-2. donde se ve que el *carrier* puede reciclarse sin necesidad de fluir continuamente. Esta figura es un esquema sencillo, pero puede imaginarse que, dependiendo de cómo se colocan y operan las válvulas, se pueden explotar todas las ventajas de la técnica y/o asemejar su comportamiento al del FIA o SIA.

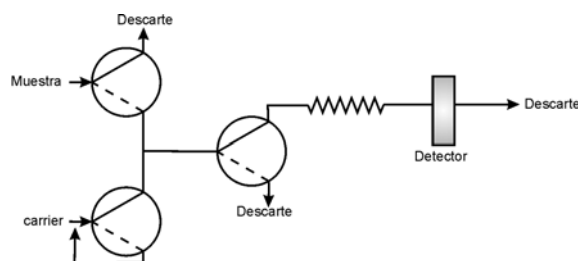


Figura 1-2: Sistema Multiconmutación sencillo

Albertús *et al.*³⁵, presentan el uso de un set de 4 jeringas accionadas con el mismo motor paso a paso, que se controla a través de una computadora. La velocidad de flujo depende del volumen de cada jeringa, que no puede ser variado más allá de las que provee el mercado

(1, 2.5, 5 y 10 mL). El montaje es similar al SIA, pero incorpora válvulas de conmutación para acoplar o desacoplar las jeringas, pudiendo disminuir efectivamente el consumo de reactivos. Los autores tratan de resolver el problema de la dilución en línea incorporando un montaje SIA en paralelo (otra jeringa independiente, otra válvula selectora y una cámara de mezcla) que controla la dilución a través del conocimiento exacto del volumen de solución tomado (caudal y tiempo) y el volumen de la cámara de mezcla. De esta forma logran disminuir los problemas de calibración frecuente requeridos usualmente por los sistemas basados en la partición de la zona³⁶ y la inyección en tándem³⁷, preservando el perfil de la señal obtenida.

En otro trabajo³⁸, los mismos autores presentan el mismo sistema con una inyección semejante a la que se realiza habitualmente en FIA, en lugar de la realizada en SIA. Las formas de realizar esta inyección ya habían sido sugeridas por Cerdá *et al.*³⁹, pero en este caso se disminuye el número de válvulas conmutadoras (de 3 a 1), simplificando así la secuencia de inyección. Sin embargo, el sistema presenta un elevado volumen muerto (22 μ l) y una baja precisión (RSD >2%) para volúmenes menores de 70 μ l, aunque es aceptable para volúmenes de inyección mayores. El costo de este sistema de inyección es por lo menos 5 veces menor al de las válvulas rotatorias.

Reis *et al.*²⁷ realizaron una comparación de los parámetros de mérito en FIA, SIA y multiconmutación para la determinación de carbaril con p-aminofenol, de la que surgió lo expuesto en la tabla siguiente:

<i>Parámetro de Mérito</i>	<i>Relación entre técnica</i>
Sensibilidad	Multiconmutación > FIA > SIA
Límite de detección	Multiconmutación \approx FIA > SIA
Frecuencia de análisis	FIA \approx Multiconmutación >> SIA
Producción de residuos por hora	FIA >> Multiconmutación > SIA
Producción de residuos por determinación	FIA >> Multiconmutación \approx SIA
Consumo de reactivos por determinación	Multiconmutación << SIA << FIA

Tabla 1-1: Comparación de la *performance* de las diferentes técnicas en flujo

Como puede verse de la Tabla 1-1, la multiconmutación parece ser la técnica que reúne tanto las ventajas del FIA como del SIA y salva todas sus desventajas. Sin embargo, es necesario aclarar que los trabajos revisados sobre multiconmutación no parecen estar

optimizados con respecto a la minimización de la dispersión, puesto que descuidan las dimensiones de los conductos y sus longitudes, lo que se refleja en un incremento del volumen de muestra. El trabajo de Reis *et al.*²⁷ dice: “el control del volumen de muestra es empleado en multiconmutación para maximizar la sensibilidad, ...” (no para incrementar el rango de respuesta lineal), lo que avala lo expresado anteriormente.

En definitiva, la clave de optimización de una técnica en flujo es balancear la dispersión del pulso inyectado y la mezcla de los reactivos, teniendo en cuenta el tiempo requerido para alcanzar el grado óptimo de conversión de reactivos en especies detectables. El perfil parabólico de velocidades imperante en las condiciones típicas del FIA (ver Capítulo 2), hace que el pulso de muestra se expanda mientras se transporta por un conducto tubular, produciendo una disminución de la sensibilidad y de la frecuencia de análisis.

Puede ser que el SIA y la multiconmutación desplacen al FIA en el campo del control de procesos, pero no así en el análisis rutinario de laboratorio, donde las mejoras introducidas por cada una de estas técnicas no son relevantes frente a la complicación del instrumental. Por ejemplo, todas estas técnicas requieren de la sincronización de la inyección con el comienzo del ciclo del programa de tiempo para obtener una reproducibilidad satisfactoria⁴⁰.

Aún más, muchos sistemas son innecesariamente complicados, incluyendo por ejemplo etapas de preconcentración que surgen de la ausencia de optimización. Es allí donde los sistemas con dispersión mínima juegan un papel fundamental. A su vez estos son los menos estudiados, ya que, en la mayoría de las aplicaciones informadas en la literatura, se usan sistemas de dispersión media o alta. Es por ello que el estudio encarado en esta tesis introduce una nueva metodología en el estudio de dispersión en sistemas monolínea. Las mejoras introducidas por otros sistemas, sobre todo la multiconmutación, no invalidan al análisis que permite realizar la nueva metodología aquí presentada. Por el contrario, se aportan nuevas evidencias que esclarecen cuáles son las partes a modificar de un sistema en función del objetivo final que se desee alcanzar.

Finalmente, cabe aclarar que el FIA ha dejado de ser una técnica de generación de ensayos en serie para convertirse en una metodología general basada en la modulación de una señal de entrada transformándola en una señal de salida (estimulo-respuesta), incrementando las posibilidades del análisis instrumental⁴¹. A través de esta modulación puede ser concebida la dilución en línea, la preconcentración, la generación de hidruros, la extracción, etc., por

nombrar sólo algunas de las diversas operaciones que se realizan en sistemas en flujo acoplados o directamente incorporados a otros instrumentos como ser el ICP-OES, AAS, ICP-MS, etc.

Instrumentación general y sus características

Como muestra la Figura 1-1, los componentes básicos de un sistema en flujo y en particular del FIA, son: un sistema de propulsión, un módulo de inyección, un detector y conductos (uno o más) que unen el inyector con el detector y reciben el nombre genérico de reactor. El propósito de esta sección es mostrar las características principales de estos componentes.

Propulsión

El módulo de propulsión es quizás uno de los componentes críticos del sistema FIA. Entre los distintos sistemas comúnmente utilizados para este fin en las distintas técnicas en flujo, cabe mencionar: el sistema gravitacional, las bombas peristálticas, las jeringas acopladas a motores paso a paso y, para los nuevos micro-sistemas, el flujo electroendosmótico⁴².

El sistema gravitacional se basa en generar una diferencia de energía potencial elevando simplemente los recipientes de las soluciones a ser impulsadas. El mismo provee de un flujo continuo, sin pulsaciones y no requiere fuente de alimentación, pero la caída de presión que soportan es realmente baja ($< 1.5 \text{ atm}$) y dependiente de la altura de los recipientes y de cuán llenos estén. La utilización de estos sistemas es escasa hoy en día (solo con fines educativos) prefiriéndose los sistemas mecánicos

Las bombas comúnmente usadas en FIA son peristálticas (Figura 1-3). El funcionamiento de las mismas se basa en un motor que hace girar una cabeza (generalmente entre 1 y 150 RPM) con rodillos que en su movimiento presionan una manguera flexible. Las mangueras, generalmente de Tygon®, tienen diámetros variables que se traducen en la generación de distintos caudales. La Figura 1-4 muestra una de las formas en que se sujetan las mangueras de Tygon®. Dependiendo del tamaño del cabezal de la bomba se pueden sujetar entre 4 y 12 mangueras, denominándose a cada una de ellas “canal”. Caudales entre $0.002 - 68 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ por canal son comúnmente barridos por estas

bombas, soportando una caída de presión de hasta 4 atm. Los caudales normalmente utilizados para aplicaciones prácticas varían entre 0.2 y $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Figura 1-3: Bomba Peristáltica



Figura 1-4: Detalle de los sujetadores

La mayor desventaja de estas bombas es que el flujo no es absolutamente continuo, generándose pulsaciones que son mas notorias a flujos bajos. Estas pulsaciones aparecen como consecuencia del modo en que los rodillos aprietan las mangueras y son reducidas notoriamente si se aumenta el número de rodillos del cabezal. Es por ello que para lograr flujos mas bajos con estas bombas, algunos autores presentan modificaciones del cabezal aumentando simplemente el número de rodillos⁴³. Los otros sistemas de propulsión nombrados son raramente utilizados en FIA convencional, por lo que no serán descriptos. Se refiere para ello a la bibliografía sobre el tema^{23, 25, 42}.

Inyección

Si bien pareciera no ser difícil inyectar una cantidad de sustancia en un conducto donde circula un fluido, es un tema crítico porque determina, en muchos casos, la *performance* del sistema. El módulo de inyección debe proveer un perfil de concentración reproducible, proporcionando una velocidad de ingreso de la muestra constante para mantener constantes las condiciones hidrodinámicas de contorno.

En los tiempos en que apareció el FIA, la forma de introducción de la muestra fue tomada de la cromatografía de gases (CGL), es decir, una jeringa que se introducía en el conducto del *carrier* a través de una goma o *septum*. Esta forma de inyección presenta las mismas desventajas que presenta en CGL, siendo la más importante la poca reproducibilidad del volumen de inyección que se manifiesta en una pérdida de reproducibilidad de la señal.

De esta forma se comenzó la búsqueda de diferentes sistemas de inyección, siendo los que mostraron mejor *performance* y menor costo los basados en la técnica de *loop*, es decir, en una sección de tubo que puede ser sacado de la línea del *carrier*, llenado y vuelto a intercalar.

Este sistema permite lograr que el volumen inyectado sea prácticamente constante siendo la reproducibilidad muy alta.

Varios diseños de válvulas de baja presión que permiten retirar el *loop* de la línea del *carrier* han sido presentados, siendo uno de los primeros el desarrollado por Růžička *et al.*⁴⁴. Este modelo consiste en una válvula rotatoria de tres capas (un rotor de teflón sostenido entre dos de ellas), donde el volumen de inyección depende del tamaño del orificio del rotor (Figura 1-5). Para asegurar que el *carrier* fluya a través del sistema mientras la válvula está en la posición de “carga de muestra”, se coloca un *by-pass* de mayor presión hidrodinámica. Como puede imaginarse, este tipo de válvulas no permite variar fácilmente el volumen de inyección. Posteriormente Růžička *et al.*¹³, realizaron algunas modificaciones que permitieron que en lugar de fijar el volumen de inyección por el tamaño del orificio del rotor, se pudiera elegir el mismo conectando conductos de diferentes longitudes y diámetros al rotor, generando así volúmenes de inyección variables.

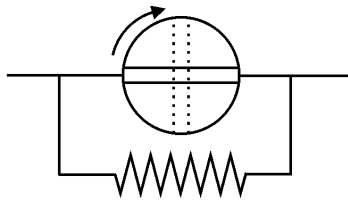


Figura 1-5: Válvula rotatoria simple

El sistema utilizado comúnmente para inyectar un cierto volumen de muestra e insertarlo en el sistema FIA es una válvula inyectora de dos posiciones, la cual posee entre 4 y 10 pares de entradas y se acciona como se muestra en la Figura 1-6. En la posición “A” se dice que la válvula está en posición “carga de muestra”, mientras que, cuando se conmuta a la posición “B”, la válvula está en posición “inyectado”.

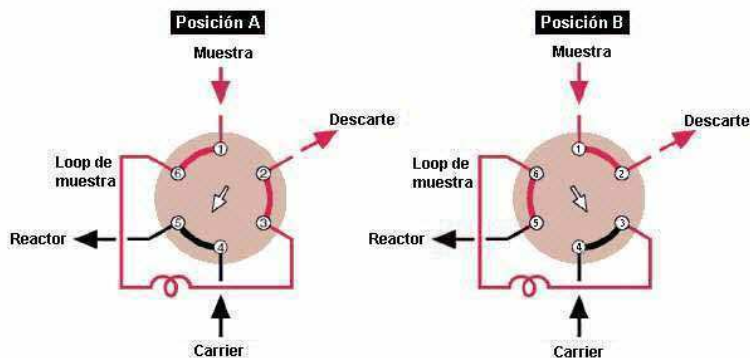


Figura 1-6: Principio de operación válvula rotatoria



Figura 1-7: Modelo comercial

Por muchos años, las válvulas utilizadas en HPLC (basadas en el modelo Rheodyne®) han sido empleadas en FIA para este fin. Empero, este tipo de válvulas tiene un costo elevado y resultan sobredimensionadas para las aplicaciones FIA que opera a bajas presiones, puesto que están diseñadas para soportar las altas presiones generadas en HPLC (≈ 100 atm). Las válvulas de baja presión están disponibles en el mercado y, entre ellas, cabe mencionar a las Valco serie C22 y C24 ampliamente usadas en FIA (Figura 1-7).

Estas válvulas son muy precisas, el cambio de la posición es rápido, poseen límites de presión de alrededor 100 psi (≈ 6.8 atm) y son versátiles, ya que permiten inyectar desde unos pocos microlitros hasta mililitros. El cambio de la posición de la válvula puede realizarse manualmente o eléctricamente, comandándola a través de, por ejemplo, una computadora. Esto permite realizar inyecciones temporales y/o automatizar el sistema de análisis.

Otro tipo de válvula que vale la pena mencionar, es el inyector proporcional⁴⁵⁻⁴⁷, ya que es de fácil construcción en cualquier laboratorio y su costo es realmente bajo. El mismo consiste en dos piezas fijas (Perspex® o acrílico) y una rotatoria entre ambas, logrando la misma versatilidad que las válvulas descritas anteriormente. En comparación con las válvulas rotatorias, el inyector proporcional tiene un volumen muerto mayor y la caída de presión que soporta es menor. Un esquema puede observarse en la Figura 1-8. El cambio de la posición “Carga” a “Descarga” se hace girando el émbolo central.

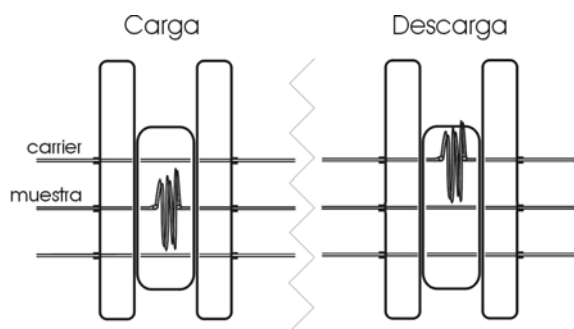


Figura 1-8: Válvula tipo Zagatto *et al.*

No se considera necesario ahondar aún más en la descripción de las válvulas, pero sí en los fenómenos que ocurren en la inyección y en los tipos de inyecciones que se pueden realizar.

En general, la bomba peristáltica no se detiene cuando la válvula se cambia de posición, perturbando el flujo durante el tiempo en que se pasa de un estado en reposo a uno en

movimiento⁴⁸. Sin embargo este tiempo es mucho menor a 1 s, lo que permite hablar de flujo prácticamente constante. Esto puede comprobarse si se considera que la longitud necesaria para que el perfil laminar se desarrolle totalmente en un tubo recto es del orden de $0.25 \cdot a^2 \cdot \eta \cdot \nu^{49}$ (el significado de los símbolos utilizados se encuentra en el glosario de esta tesis). Para un Re de 200, esto significa que dicha longitud es aproximadamente 8 veces mayor al diametro del tubo, la cual es despreciable con respecto a la longitud del *loop* o del reactor en las condiciones de contorno del FIA ($a = 0.025$ cm y una velocidad de flujo media en el orden de los cm s^{-1}). Algo interesante de este análisis, es que como $\nu \gg D_m$ se puede concluir que el desarrollo del perfil de velocidades es mucho mas rápido que el desarrollo del perfil de concentraciones. Así, en todos los casos se considera que se realiza una inyección ideal, puesto que el tiempo de la perturbación tiende a ser infinitesimal, despreciándose aquél en el cual el fluido pudo haber sido detenido. Cuando la inyección se realiza a través de una válvula, la transferencia de masa en los extremos es despreciable, pudiéndose considerar la inyección como una onda cuadrada.

La diferencia entre inyectar con una jeringa o una válvula no es sólo el dispositivo en sí, sino también las condiciones hidrodinámicas de contorno generadas en cada caso. De hecho, aún utilizando una válvula, en lugar de vaciar el *loop*, se puede hacer una inyección en tiempo (ver más adelante), generando un tipo de inyección hidrodinámicamente similar al de la jeringa. Estas diferencias son importantes como ha sido demostrado por Levenspiel *et al.*^{50, 51}, ya que la forma en la que se realiza la inyección (además de la detección) tiene gran influencia en la curva de tiempos de residencia obtenida (por ejemplo en la simetría de la señal transiente⁵²) como se discutirá en el próximo capítulo.

Inyección delta

Este tipo de inyección¹⁴ es la que suponen la mayoría de los modelos teóricos sobre dispersión en FIA. Consiste en el reemplazo de una sección de fluido de largo diferencial por uno de la solución muestra, aunque en la práctica es casi imposible de realizar.

Inyección tipo *slug*

En este tipo de inyección se interpone en el canal del *carrier* un segmento de longitud ΔL que contiene homogéneamente a la muestra. La distribución de masa inicial (Q) en función del radio y respecto de la posición axial pueden observarse esquemáticamente en la Figura 1-9. El volumen de inyección, despreciando volúmenes muertos, puede calcularse como,

$V_i = \pi \cdot a^2 \cdot \Delta L$. Reijn *et al.*⁵³ definen para este tipo de inyección el parámetro adimensional a , igual al cociente entre la longitud del *loop* y la del reactor (asumido como la distancia entre el inyector y el detector).

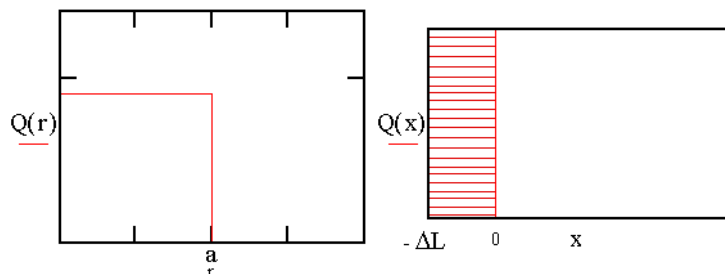


Figura 1-9: Inyección tipo *slug*: distribución espacial de masa inicial (Q)

Este tipo de inyección se logra prácticamente con el uso de válvulas inyectoras con *loops*, en los que éste se interpone por completo, dejándolo luego en posición descarga hasta que se vacíe completamente.

Inyección en tiempo

En este tipo de inyección se conmuta la válvula (equipada con un *loop* de gran longitud) por un período de tiempo determinado en la posición “inyectado” y luego se vuelve a la posición “carga”. El volumen de fluido inyectado depende entonces del tiempo en que se deja la válvula en la posición “inyectado” y de la velocidad de flujo del *carrier*. Obviamente para que la reproducibilidad sea buena en la inyección en tiempo (o *timed injection*), la conmutación de la válvula inyectora debe realizarse a través de un software apropiado, que en general permitirá la inyección parcial (volumenes variables) o la inyección total del fluido. De esta forma, se pueden inyectar volúmenes variables desde, por ejemplo, 1 μL hasta el volumen total del *loop*.

La inyección en tiempo hace que la cantidad de fluido inyectado en cada línea de flujo sea proporcional a la velocidad de flujo en esa línea. Reijn *et al.*⁵³ definen el parámetro adimensional β como el cociente entre el tiempo que la válvula permanece en la posición “inyectado” y el tiempo medio de residencia de la muestra en el sistema de flujo. La distribución de masa inicial (Q) en función del radio y respecto de la posición axial pueden observarse esquemáticamente en la Figura 1-10.

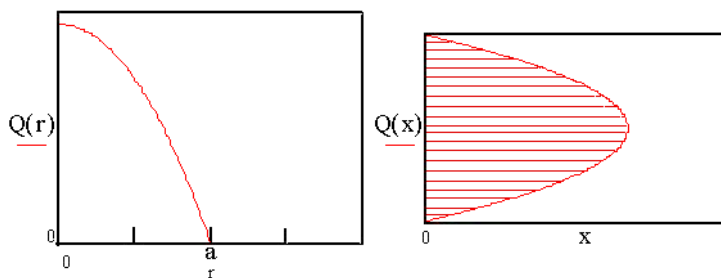


Figura 1-10: Inyección por tiempo: distribución espacial de masa inicial (Q)

Prácticamente, la inyección se realiza a través del uso de jeringas o por inyección parcial de *loops* de gran longitud^{51, 53}.

Conductos

El FIA es una técnica versátil e innovadora en lo referente a la variedad de diseños y configuraciones posibles. Esta característica ha favorecido el uso de materiales fácilmente maleables, resistentes y baratos. A su vez, como la caída de presión en un sistema FIA convencional es relativamente baja, no hay necesidad de usar tubos de acero o vidrio como en el campo de las cromatografías, abaratando mucho el costo de los sistemas.

En cuanto a la distribución espacial de la tubería, el tubo recto fue reemplazado por tubos en *coil* por presentar estos últimos mejor *performance*^{11, 13, 54}. A su vez surgieron otros diseños basados en la alteración del patrón de flujo parabólico imperante en el conducto sin modificar las condiciones de flujo laminar. Por ejemplo, reactores que se curvan varias veces en diferentes direcciones (*v.g.*, por ejemplo anudados, ya que en tubos flexibles es fácil hacer nudos), presentan mejor *performance* que los *coils*^{55, 56}.

Más aún, Katz y Scott⁵⁷ crearon una configuración espacial que llamaron *Serpentine* (un tubo en forma de onda), la que fue modificada por Engelhardt y Lillig⁵⁸ manteniendo la geometría pero colocando un capilar de acero inoxidable a través del conducto. Otra modificación similar realizada por Curtis y Shahwan⁵⁹ introduce el tubo de PTFE a través de los múltiples agujeros que poseen las plaquetas de prueba comúnmente utilizadas en electrónica. Todas estas modificaciones mostraron mejoras con relación a la configuración *Serpentine* original y respecto del *coil*. Sin embargo, esta última es la que más se utiliza dada su simplicidad.

En FIA se denomina reactor al conducto que se encuentra entre el sistema de inyección y el de detección incluyendo las conexiones necesarias. Estrictamente hablando, este término

sólo es válido cuando en este tramo ocurren reacciones químicas, puesto que el término deriva del campo de la ingeniería química. Sin embargo, ya que su uso se ha generalizado aún en ausencia de reacción, se lo denominará así en este documento, si bien tubos abiertos, u *open tubes* resultaría más apropiado.

Detección

Para hablar de detección es conveniente recurrir primero a su definición desde el punto de vista analítico. Se puede decir que un detector es un transductor físico o químico, o parte de un sistema que cumple la función de sensar cierta propiedad de la/s especie/s de interés. Esta última definición no sólo cubre los detectores comúnmente utilizados (*v.g.*, un electrodo, un espectrofotómetro UV-VIS, etc.), sino también sistemas completos de reacción que pueden incluir bombas, tubos, reactores y uno o más de los instrumentos físicos mencionados anteriormente. De esta forma un sistema FIA puede ser considerado como un sistema de detección, por ejemplo, de un cromatógrafo líquido, estando la secuencia temporal definida por la dinámica del proceso cromatográfico⁶⁰. En esta tesis, sin embargo, se utilizará el término detección (o detector) de acuerdo con la primera definición.

Prácticamente cualquier tipo de detector ha sido acoplado a sistemas FIA, desde los potenciométricos y espectrofotométricos, hasta espectrómetros de masas, como puede verse reflejado en una publicación reciente⁶¹. Se recomienda al lector referirse a esta publicación para los distintos arreglos experimentales, puesto que el tema es extenso y escapa a los objetivos del presente trabajo.

En términos analíticos cualquier detector puede ser pensado como un caja negra, en la que la componente entrante conlleva una función de la información analítica de interés (*v.g.*, concentración o masa de un analito o un producto de reacción del mismo) y la componente de salida es una señal eléctrica que será recogida por un registrador o cualquier otro equipo que permita manejar esta información (*v.g.*, conversores analógicos digitales acoplados a una PC). Ciertas características de la relación entrada/salida deben ser tenidas en cuenta, a saber:

- *Curva de calibración*: Es la relación entre la propiedad entrante y saliente que debe ser debidamente conocida. Las relaciones lineales son preferibles puesto que el análisis estadístico que permite evaluar la calidad y la robustez del dato está completamente desarrollado.

- **Ámbito dinámico lineal:** Es el rango de la propiedad medida que se relaciona linealmente con la señal de salida. Preferentemente, este rango debe ser grande
- **Comportamiento dinámico:** En general el comportamiento estático y dinámico de un detector no es el mismo. Para señales transientes, es decir aquellas en que la propiedad entrante cambia en función del tiempo, este punto es importante y debe conocerse el comportamiento del detector en función del tiempo. Un claro ejemplo es la diferencia de comportamiento de los detectores electroquímicos en estado estacionario y en flujo⁶².
- **Selectividad:** Puede asimilarse a la influencia que las características del analito (o los productos de reacción del mismo) tienen en la curva de calibración. Un detector universal ideal responderá a todo tipo de analito de igual forma, mientras que un detector selectivo ideal responderá solamente a un grupo de compuestos en particular.
- **Ruido y límite de detección:** Están relacionados con la incertidumbre aleatoria de la señal de salida. El primero limita la menor cantidad de sustancia que puede ser determinada con una precisión prefijada (límite de determinación) y el cambio mínimo de concentración o masa que puede ser observado con un cierto grado de incertidumbre (límite de detección).

Clasificación de detectores

Más allá de los principios de funcionamiento de los distintos detectores, existen características comunes que permiten agruparlos conforme su aptitud para FIA. Según Levenspiel *et al.*^{50, 51} los detectores para sistemas en flujo pueden dividirse en aquellos que miran una sección perpendicular del sistema FIA (*mean value detector*) y aquellos que se comportan como si recogiesen fracciones de fluido, analizando cada fracción como un todo (*cup-mixing value detector*). Cabe señalar que esta división es anterior a la aparición del FIA pero fue tomada rápidamente en cuenta cuando se empezaron a estudiar los aspectos teóricos de esta técnica⁵³.

Mean value detector

El detector mira en un plano perpendicular a la dirección del fluido, como es el caso de los detectores ópticos. La concentración media de sustancia que determina la respuesta del detector se calcula a través de la Ecuación 1-1.

$$C_{mean} = \int_0^a \frac{C(r) \cdot 2\pi \cdot r}{\pi \cdot a^2} \cdot dr$$

Ecuación 1-1

donde C_{mean} es la concentración media en el detector, $C(r)$ la concentración del analito en la celda de detección (de radio a) que depende de la posición radial r . En estos tipos de detectores también integran la concentración a lo largo de la celda, con lo cual la homogeneidad de la solución en la dirección perpendicular no es importante. Cabe aclarar que una celda de flujo que se comporte como una cámara de mezcla debe considerarse como *cup-mixing value detector*, el cual se describirá a continuación.

Cup-mixing value detector

A diferencia del anterior, la concentración está dada por un promedio pesado de la concentración de sustancia en cada línea de flujo, considerando la velocidad de flujo media de la celda. La concentración que determina el detector (C_{cup}) en este caso es:

$$C_{cup} = \int_0^a \frac{C(r) \cdot u(r) \cdot 2\pi \cdot r}{\bar{u} \cdot \pi \cdot a^2} \cdot dr$$

Ecuación 1-2

donde $C(r)$ es la concentración del analito en la celda de detección (de radio a) en la posición radial r , cuya velocidad lineal de flujo es $u(r)$, siendo la velocidad media en la celda igual a \bar{u} . Un ejemplo de estos detectores es el acople de los sistemas en flujo a instrumentos de absorción atómica que utilizan una llama como atomizador.

Otros detectores

Esta clase incluye a aquellos detectores que están influenciados por el perfil de concentraciones en un sólo punto del conducto, obligando a que este perfil sea reproducible en la dirección perpendicular al flujo principal. Éste es el caso de los detectores electroquímicos, cuya respuesta está determinada por la concentración del analito en la capa de fluido en contacto con el electrodo. Luego, debe tenerse especial cuidado al momento de diseñar celdas de detección electroquímica, como lo señalan Pungor *et al.*⁶².

Características de la detección en flujo

En dos trabajos sucesivos^{60, 63} Poppe realizó un análisis detallado de la característica de los detectores acoplados a sistemas en flujo. Cuando un detector se comporta dinámicamente se produce un ensanchamiento del pico real que afecta a la velocidad con que una nueva información analítica puede ser generada de forma independiente. En FIA este efecto afecta a la frecuencia de análisis, mientras que en las cromatografías, por ejemplo, afecta a la resolución de dos picos sucesivos.

Estos ensanchamientos tienen diversos orígenes entre los cuales la dispersión (objeto de estudio de esta tesis) que ocurre en las tuberías del detector juega un papel preponderante. De hecho sólo el transporte de las sustancias a través de cualquier tubería sufre una cierta dispersión, que depende de las condiciones de trabajo (radio del tubo, longitud del reactor, velocidad de flujo, etc.) que modifican la respuesta analítica. Si además en el sistema de detección ocurren reacciones químicas, el tiempo de residencia determina la magnitud de la señal y a mayor tiempo de residencia en tubos rectos mayor ensanchamiento del pico.

Otro factor, es aquél relacionado con el volumen de la celda ya que cada elemento de fluido tendrá un tiempo de residencia medio dentro de la misma que depende del patrón de flujo en el interior. Como es de esperar, para que esto afecte o no al perfil del pico, el ancho natural de la señal debe ser mucho mayor que la contribución de la celda de detección. Este punto se abordará nuevamente en el próximo capítulo. Finalmente el tiempo de respuesta del detector contribuye también al ensanchamiento del pico, debido a sus características de funcionamiento.

En cuanto al límite de detección, parámetro analítico de gran importancia, está determinado, en parte, por el ruido del sistema de detección, *i.e.*, cualquier cambio en la señal de salida que no conlleva información de la señal de entrada (*v.g.*, concentración o masa del analito). Todo ruido tiene una frecuencia asociada que afecta a la señal medida de una manera que depende de la relación entre ésta y la frecuencia característica de la señal. Para una señal transiente, su frecuencia característica puede tomarse como la inversa del tiempo que tarda la señal en producirse completamente. Es decir, será proporcional a la inversa del ancho de la señal, o mejor, a la inversa de una función relacionada con el ancho de la señal, como ser la raíz cuadrada de la varianza de la señal (σ_{total}). En el próximo capítulo se discutire el cálculo de σ_{total} .

Luego, fuentes de ruido cuyos rangos de frecuencias sean menores que la frecuencia característica de la señal, se revelarán como un cambio en la línea de base y afectarán la precisión de los datos (ya que las lecturas se hacen relativas al valor de la línea de base a ambos lados del transiente obtenido). En cambio, aquellos con una frecuencia mucho mayor a la frecuencia característica de la señal pueden ser removidos con relativa facilidad sin perjudicar la calidad de la información obtenida. En dos trabajos consecutivos, Szostek y Trojanowicz^{64, 65} estudian el uso de filtros digitales en línea para tratar este tipo de ruido.

Al evaluar este factor, se debe calcular la desviación estándar de dicho ruido ($s_{Vol, ruido}$), ya que a partir de ésta se obtiene la mínima señal que puede ser discriminada del mismo (límite de detección en señal), como un cierto factor de peso estadístico⁶⁶ (*v.g.*, 3) por $s_{Vol, ruido}$. Si este último valor se divide por la pendiente de la curva de calibración (que vincula la señal de salida con la concentración) se podrá obtener el *límite de detección en concentración*. De esta forma el sistema de detección está caracterizado por la contribución al ancho de la señal y por el límite de detección en concentración, pudiéndose estimar como producto de ambas la mínima cantidad de sustancia detectable.

Conclusiones

En este Capítulo se presentó al FIA desde la perspectiva de los cambios históricos en el análisis químico. Como se ha plasmado en estos párrafos, el FIA revolucionó el análisis químico generando un gran número de aplicaciones y ha evolucionando desde ser una técnica concebida para reducir el manipuleo de soluciones hasta convertirse en una metodología “obligatoria” para los laboratorios de análisis, tanto a nivel académico como industrial. Se han descripto los fundamentos de la técnica, sus ventajas, sus características, la instrumentación utilizada y han sido expuestas nuevas técnicas de optimización utilizadas para salvar alguna de las falencias del FIA.

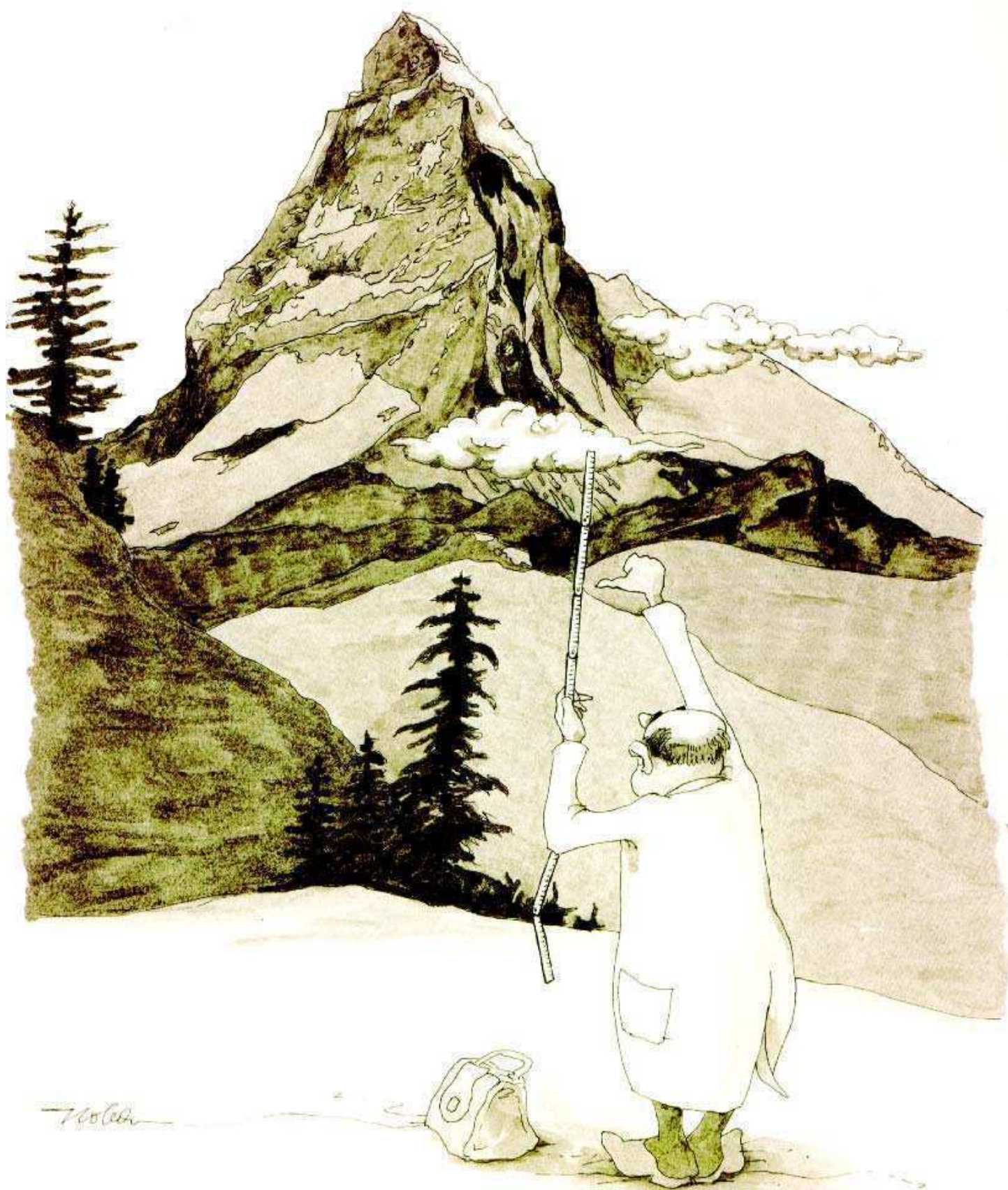
La versatilidad del FIA y su utilidad analítica residen en la reproducibilidad del transporte y de los procesos químicos que le ocurren a una muestra desde que es inyectada en la corriente de una sustancia transportadora hasta que llega al detector (como tal o transformada en algún producto de reacción). El término que engloba los efectos de estos procesos se conoce como *dispersión* y el control de los mismos moldea las características analíticas de los sistemas de forma de adecuarla para sus distintas aplicaciones. En particular, el análisis por inyección en flujo aplicado al análisis de vestigios requiere

minimizar la pérdida de sensibilidad que puede ocurrir por el diseño inadecuado de los sistemas.

Para reducir la dispersión, primero debe poder ser entendida y evaluada. Es decir, se deben generar descriptores que permitan especificar el grado de dispersión de los sistemas. Luego, se deben analizar los factores que influyen sobre este proceso y obtener las dependencias con estos factores, a fin de predecir el cambio en la dispersión con el cambio en la magnitud de los mismos. Estos temas serán abordados en el próximo capítulo.

Capítulo 2

Dispersión en FIA



Peak evaluation

Capítulo 2

Dispersión en FIA

Resumen e índice

En este capítulo se introduce el concepto de dispersión y se analiza su influencia sobre la *performance* de los sistemas en flujo. Se presentan los parámetros que se utilizan para describir y estimar la dispersión de sistemas en flujo y los modelos generados para su comprensión. Se estudia el diseño de sistemas FIA en base al efecto de las variables operacionales sobre el proceso de dispersión.

Del movimiento de fluidos en tubos a la dispersión en FIA.....37

Leyes de Transporte.....	38
Propiedades de transporte en soluciones.....	38
Viscosidad	39
Conductividad térmica	40
Difusividad.....	41
Difusión.....	42
La ecuación de difusión-convección en tubos.....	44
Distribución de tiempos de residencia.....	46
Caracterización de sistemas en flujo: números adimensionales y su significado	49
De la curva RTD a la señal FIA.....	51
El proceso dispersivo	51
El concepto de dispersión y sus implicancias analíticas	55
El perfil del transiente FIA.....	59

Descriptores de la Dispersión64

El coeficiente D de Růžička y Hansen.....	65
El ancho del pico y tiempo de aparición	69
El Ancho de Pico a media altura.....	72
Varianza del Pico y altura del plato teórico.....	73
Grado de Dispersión Axial e Intensidad de la dispersión Radial.....	74
Grado de dispersión axial	75
Intensidad de la dispersión radial.....	77

Componentes del sistema y su influencia en la dispersión.....78

Contribución de la inyección.....	81
Contribución de la detección.....	82

Suma de las contribuciones.....	83
Modelos para la dispersión debida al transporte	86
Modelos descriptivos, o Cajas negras.....	86
Modelos determinísticos.....	89
Modelos dispersivos	90
Modelo de dispersión uniforme	91
Modelo de flujo tapón disperso axialmente.....	92
Discusión de los modelos.....	93
Tanques en serie.....	109
Modelos probabilísticos.....	111
Random Walk.....	111
Estimación de la distribución espacial de muestra.....	120
Ecuaciones de diseño	121
Influencia de las variables del sistema.....	121
Experimental	122
Instrumental.....	122
Reactivos y Procedimiento	122
Resultados y Discusión	122
Largo del reactor	122
Configuración espacial	123
Velocidad de flujo	123
Radio del tubo	126
Volumen de inyección.....	127
¿Es el tiempo de residencia el factor principal en la dispersión?.....	129
Una forma de optimización del sistema en flujo.....	131
Conclusiones	136

Del movimiento de fluidos en tubos a la dispersión en FIA

El entendimiento de las leyes que gobiernan el movimiento de fluidos en caños y conductos tubulares es y ha sido de interés para diversas disciplinas como ser la ingeniería química, fisiología, física, etc. Un fluido es cualquier sustancia que no puede “soportar” una fuerza tangencial cuando está quieto y que produce un cambio continuo en su forma cuando es estresado. Este cambio de posición de una parte del fluido relativa a otra parte del mismo bajo acción de estas fuerzas tangenciales es continuo e irre recuperable y constituye lo que se conoce como *flujo*, propiedad característica de los fluidos. El fluido ejerce una presión contra el medio, llamada presión hidrostática, que es siempre perpendicular a la superficie del recipiente.

Varios modelos fueron desarrollados desde fines del siglo XVIII para el estudio de fluidos en movimiento. El más simple considera a un fluido como “ideal” cuando desde una porción del mismo, en movimiento con respecto a otras porciones, no se puede: transferir ni conducir calor, ofrecer una superficie de rozamiento a las paredes del tubo ni ofrecer resistencia interna. De esta forma un fluido perfecto, aún en movimiento, no puede soportar una fuerza tangencial, *i.e.*, no presenta viscosidad. En realidad, sólo algunos fluidos de baja conductividad térmica y viscosidad se pueden aproximar al comportamiento ideal.

Los fluidos que presentan viscosidad, o fricción interna, se conocen como viscosos. Se puede realizar una clasificación más estricta de los mismos en base al comportamiento de la viscosidad en función del tiempo. Por ejemplo, si la viscosidad es constante e independiente al tiempo para cualquier valor de fuerza tangencial aplicada los fluidos se conocen como newtonianos (por ejemplo el agua). La viscosidad de los fluidos no-newtonianos varía tanto con la magnitud de la fuerza tangencial como con el tiempo, aún si la magnitud de la fuerza es constante. Estos fluidos tienden a ser menos espesos y menos viscosos al ser agitados y se los denomina tixotrópicos. Se considerarán sólo los fluidos newtonianos, puesto que la mayoría de las determinaciones en el campo del análisis de vestigios inorgánicos utilizan agua o soluciones acuosas diluidas.

El estudio del movimiento de fluidos, o fluidodinámica, ha sido desarrollado en relación con sus numerosas aplicaciones, como ser la ingeniería, las ciencias médicas y biológicas, la aeronáutica y la físico-química, entre otros. El mismo está gobernado por conocidas leyes

de la física: conservación de la masa, del movimiento de Newton, de la energía y las leyes de la termodinámica. Sin embargo, estas leyes de conservación no son suficientes *per se* para definir un sistema unívocamente. Se requieren otras relaciones, conocidas como constitutivas, entre las que cabe citar a las leyes de Fick (*v.g.*, la primera ley de Fick establece que la transferencia de masa es proporcional al gradiente de concentración). Todas estas leyes, que consideran al fluido como un continuo, proporcionan un *set* de ecuaciones diferenciales no lineales con las cuales se esperaría poder inferir la totalidad del proceso.

No obstante, esto no es posible dada la alta dificultad matemática para encontrar la o las soluciones de las ecuaciones en casos complejos. Por otro lado, las relaciones constitutivas son empíricas⁴⁹, a pesar de que los coeficientes de dichas ecuaciones (viscosidad, coeficiente de difusión, etc.) pueden ser determinados a nivel molecular. Estos coeficientes son, sin embargo, obtenidos empíricamente desde el fenómeno en sí, con lo cual la descripción del estado del fluido basada en estos modelos y conceptos es fenomenológica. En consecuencia, las observaciones experimentales tanto en el laboratorio como en la naturaleza, fueron y siguen siendo esenciales para el estudio de los fenómenos de transporte.

Las ecuaciones de transporte fueron inicialmente deducidas para gases, pero se extendieron a líquidos dado que, en una gran variedad de situaciones, se comportan similarmente y este comportamiento puede ser explicado por las mismas ecuaciones de movimiento. Por otro lado, el análisis de escala permite inferir cuándo dos situaciones geométricamente iguales o bien de diferente tamaño, que involucran fluidos diferentes, presentarán el mismo tipo de flujo. Este análisis se basa en las características de los sistemas descriptas a través de varios parámetros adimensionales (*v.g.*, el número de Reynolds, de Schmidt, de Peclet, etc.) que serán definidos en la próxima sección.

Leyes de Transporte

Las leyes de transporte que han sido desarrolladas se basan en el comportamiento de las distintas propiedades de los fluidos que se presentarán a continuación.

Propiedades de transporte en soluciones

Los fluidos puros tienen dos propiedades de transporte relevantes: la viscosidad y la conductividad térmica. Las propiedades de transporte difieren de las propiedades de equilibrio en que no reflejan las características del sistema una vez alcanzado el equilibrio,

sino que muestran la velocidad con que se lo puede alcanzar. Si el fluido es una solución, aparece otra propiedad importante que es la difusividad. Estas propiedades están relacionadas con los fenómenos de transporte de las sustancias.

Cabe aclarar en este punto la diferencia entre proceso y fenómeno de transporte: el proceso es el fenómeno llevado a cabo e integrado en alguna dimensión, sea espacial o temporal. En las siguientes secciones se definirán estas propiedades de transporte de fluidos, puesto que son relevantes en el trabajo expuesto en esta tesis.

Viscosidad

La viscosidad (η) de un fluido (puro o no) es una medida de la habilidad del mismo para resistir la deformación. Un ejemplo clásico es la facilidad que tiene el agua para fluir por vástagos de embudos a temperatura ambiente, lo que no ocurre con los aceites que necesitan ser calentados. La propiedad intrínseca responsable de este fenómeno es la viscosidad del fluido que depende fuertemente de la temperatura, además de su composición.

Para fluidos newtonianos, la viscosidad es el coeficiente de proporcionalidad entre la fuerza de corte tangencial aplicada y el gradiente de velocidad generado, perpendicular a esta fuerza. Cuanto mayor sea la magnitud del esfuerzo aplicado, proporcionalmente mayor será el gradiente de velocidades generado entre las capas de fluidos. Existen otros tipos de fluidos (*v.g.*, los hidrocarburos de cadena larga) en los que esta afirmación no es cierta, pero al no ser utilizados comúnmente en FIA, no serán tratados.

La viscosidad de una solución acuosa en función de la temperatura se puede calcular aproximadamente a través de la Ecuación 2-1⁶⁷.

$$\ln\left(\frac{\eta(20^{\circ}\text{C})}{\eta(T)}\right) = \frac{1.37023 \cdot (T - 20) + 8.36 \cdot 10^{-4} (T - 20)^2}{109 + T}$$

Ecuación 2-1

donde $\eta(20^{\circ}\text{C})$ es igual a 1 cp (centi-poise, $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$). Como se verá en el siguiente apartado, conociendo la viscosidad es posible predecir el coeficiente de difusión, o al menos su orden. Este coeficiente será definido en breve, pero conviene adelantar que está relacionado con la transferencia de masa de una sustancia en un sistema en reposo.

El cociente entre la viscosidad y la densidad del fluido (δ) se conoce como viscosidad cinemática (que es interpretada a veces como un coeficiente de difusión de momentos) y tiene unidades de distancia al cuadrado dividido tiempo (para el agua a 20°C vale $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$). La viscosidad cinemática es útil a la hora de comparar velocidades relativas de transferencia de masa, porque tiene las mismas unidades que el coeficiente de difusión.

Desde un punto de vista analítico, la viscosidad de las diferentes muestras a analizar utilizando sistemas en flujo debe ser mantenida constante, puesto que esta propiedad influye en el perfil de concentración que se desarrolla luego de la inyección de la muestra en el sistema y este perfil influye en la respuesta instrumental. Por ejemplo, Brooks *et al.*⁶⁸ mostraron que el ancho de pico se incrementa sensiblemente al utilizar un *carrier* 80:20 agua:etanol en lugar de agua.

En caso de querer utilizar un sistema en flujo para la determinación de vestigios, existe un efecto mucho más grave producido por el cambio de viscosidad entre *carrier* y muestra que el mencionado en el párrafo anterior. Dicho cambio genera una señal espúrea que afecta drásticamente el límite de detección y la fue descrito en el campo del FIA por Betteridge *et al.*⁶⁹.

Para eliminar estas fuentes de error, Betteridge y Ružička⁷⁰ sugirieron que los patrones de calibración y las muestras deben ser idénticos, aunque, en la práctica, esto no es una tarea sencilla. Otra posibilidad es incluir una cámara de mezcla⁶² con un agitador mecánico que resulta muy eficiente cuando las viscosidades de las muestras difieren marcadamente. El problema de esta estrategia es que la dispersión del sistema está determinada principalmente por la cámara de mezcla, que generalmente es grande, influyendo adversamente en los parámetros de mérito.

Conductividad térmica

Por analogía con el caso anterior, esta propiedad refleja la habilidad que posee el fluido de transferir el calor por conducción. Tanto la variación en la composición como la temperatura del fluido afectan su conductividad térmica, pero los efectos son más marcados en la viscosidad. Un análisis más profundo de esta propiedad excede a las necesidades de este trabajo.

Difusividad

Así como la viscosidad se refiere a la transferencia de momento y la conductividad térmica a la transferencia de calor, la difusividad está relacionada con el transporte de moléculas en una mezcla.

La difusividad es la propiedad característica que determina la velocidad con que las moléculas de una sustancia viajan a través de un “mar” de moléculas de otra* sustancia. Esta propiedad depende de la temperatura, del tamaño de las partículas y de la magnitud de las fuerzas intermoleculares. La difusividad en sólidos es extremadamente baja y en líquidos es mucho menor que en gases.

Una forma visual de definir la difusividad sería imaginando una mezcla binaria en la que la concentración de las moléculas del soluto es c_1 en la posición 1 y c_2 en la posición 2, estando la posición 2 separada por una distancia l de la posición 1. Si c_1 es mayor a c_2 , entonces el gradiente de concentraciones está dado por $(c_2 - c_1) \cdot l'$, siendo un número negativo que indica que las moléculas del soluto difunden espontáneamente de la posición 1 a la posición 2. El número de moléculas que pasan por una superficie perpendicular a l por unidad de área (cm^2) y tiempo (s) es el flujo de moléculas, simbolizado aquí por la letra J . La difusividad (Dif) está definida por:

$$Dif = -\frac{J}{(c_2 - c_1)/l}$$

Ecuación 2-2

En mezclas de gases, la difusividad depende poco de la composición, con lo cual la difusividad de un gas A en un gas B es aproximadamente igual a la difusividad de B en A. Sin embargo, en sistemas líquidos la difusividad del soluto A en el solvente B puede ser significativamente diferente a la del soluto B en el solvente A. Como es de esperar, la difusividad depende de la viscosidad, pero en muchos sistemas se comprueba que el producto $Dif \cdot \eta$, a una temperatura constante, permanece más o menos constante.

*Estrictamente hablando no es necesario que sea a través de “otra” sustancia. En el caso de tratarse de la misma sustancia la propiedad se denomina autodifusividad.

Difusión

La difusión es un fenómeno de transporte que determina el movimiento de los solutos en ausencia de cualquier aporte convectivo. El proceso difusivo es consecuencia de la existencia de un gradiente de potencial químico. Este gradiente es, a presión y temperatura constantes, la magnitud fisicoquímica que determina la dirección del cambio. Para un soluto no reactivo, a presión y temperatura constantes, existe un gradiente de potencial químico siempre que exista una diferencia en la actividad de dicho soluto a lo largo de su recorrido en alguna dimensión espacial. En soluciones diluidas, donde la actividad de un soluto puede ser aproximada a su concentración, el gradiente de potencial químico se genera cuando existe una diferencia de concentración entre dos coordenadas y el proceso difusivo tiende a producir la homogeneización del sistema (en ausencia de convección, es decir, de movimiento de las diferentes porciones del fluido).

La difusión esta gobernada por leyes que relacionan el flujo difusivo de las sustancias con el gradiente de concentraciones existente. Así, la Ecuación 2-2 puede escribirse en forma diferencial, teniendo en cuenta que si C es la concentración de la sustancia que difunde, el vector (J_x, J_y, J_z) , que representa el flujo difusivo, puede ser descrito por ecuaciones que definen cada una de las componentes. Se considera para cada una de ellas, que el flujo de materia es proporcional al gradiente de concentración en cada dirección:

$$J_x = -k \frac{\partial C}{\partial x} \quad J_y = -k \frac{\partial C}{\partial y} \quad J_z = -k \frac{\partial C}{\partial z}$$

Ecuación 2-3

Estas ecuaciones son la representación matemática de lo se que conoce como la primera ley de Fick, en las cuales k es el coeficiente de difusión (D_m) de la sustancia considerada. Esta ley indica que en situaciones de desequilibrio, el movimiento browniano causa, en promedio, un pasaje de las partículas desde una región mas densa o otra menos densa en partículas y que la velocidad de ese cambio promedio es proporcional al gradiente, siendo la constante de proporcionalidad el coeficiente de difusión de las partículas en el medio. Como resultado del equilibrio entre la fuerza impulsora (proporcional al gradiente químico) y la resistencia viscosa que actúa sobre las partículas, éstas se estabilizan a una velocidad de desplazamiento proporcional a la fuerza impulsora. El flujo de partículas (J) en una dirección es el número de partículas que se desplazan netamente a esa velocidad. Estrictamente, no existe una *fuerza impulsora* real que empuje a las partículas en el sentido

del gradiente del potencial químico; es sólo una consecuencia natural que obedece al segundo principio de la termodinámica y se la podría considerar como una fuerza efectiva.

El coeficiente de difusión tiene, en el sistema internacional, unidades de metros cuadrados sobre segundo ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), aunque es expresado mas comúnmente en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La difusión, si bien es un proceso lento aún en gases, tiene implicancias analíticas muy importantes como se discute en extensión en esta tesis. Para tener idea de los órdenes de magnitud, los coeficientes de difusión de gases en gases toman valores del orden de 10^{-5} a $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a presiones cercanas a la atmosférica. Para líquidos y soluciones los valores típicos rondan entre 10^{-10} a $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Los coeficientes de difusión aumentan con la temperatura y la magnitud de dicho incremento depende de cómo se modifican la presión y la densidad molar total al cambiar la temperatura. En cuanto a la dependencia con la concentración total, los coeficientes de difusión pueden variar hasta un orden de magnitud a lo largo del rango de concentraciones, si se trata de líquidos.

A través de la relación de Stokes-Einstein es posible predecir el coeficiente de difusión de una sustancia en un medio de viscosidad η , suponiendo que su geometría molecular es esférica y de radio r_m .

$$D_m = \frac{2 \cdot R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r_m}$$

Ecuación 2-4

donde R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

La ecuación de continuidad para la difusión de una sustancia sin que existan procesos convectivos, será:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial J_x}{\partial x} + \frac{\partial J_y}{\partial y} + \frac{\partial J_z}{\partial z} = 0$$

Ecuación 2-5

donde la concentración $C(x, y, z, t)$ debe satisfacer la ecuación:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial C}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial C}{\partial z} \right)$$

Ecuación 2-6

que se obtiene por simple reemplazo de la ecuación de Fick en la relación de continuidad. En el caso más general, k es función de x , y , z y de la concentración C . Sin embargo, si se puede suponer que la difusividad es isotrópica, la ecuación anterior se reduce a:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} = \frac{1}{D_m} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Ecuación 2-7

Si C depende de una única coordenada, por ejemplo x , y del tiempo t , la expresión queda reducida a lo que se conoce como ecuación de difusión en una sola dimensión:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{1}{D_m} \frac{\partial C}{\partial t}$$

Ecuación 2-8

La resolución de estas ecuaciones permite establecer el perfil de concentraciones de una sustancia en cualquier punto del espacio y a cualquier tiempo. Sin embargo, antes de poder utilizarla en los sistemas de estudio del presente trabajo, debe incluirse el aporte convectivo al transporte de masa.

La ecuación de difusión-convección en tubos

Para llegar a una ecuación que tenga en cuenta el transporte de masa de una sustancia debido a los procesos de difusión y convección en un fluido que se mueve dentro de un tubo, es necesario en primera instancia generar una ecuación de cambio global. Este cambio puede ser isotérmico o no isotérmico. Nótese que los cambios no isotérmicos deben tenerse en cuenta ya que los cambios en temperatura producirán cambios en las propiedades del fluido (*v.g.*, en la viscosidad). Esta ecuación puede consultarse en libros de fluidodinámica^{49, 71}, en donde se establecen las principales condiciones de contorno para su validez: fluido newtoniano e incompresible (densidad constante), cambio isotérmico y viscosidad constante.

Teniendo en cuenta estas condiciones de contorno, la ecuación de continuidad (Ecuación 2-7) y la existencia de un proceso convectivo (que es un componente adicional al transporte de masa), es posible arribar a una ecuación general para el transporte de una sustancia en tubos (Ecuación 2-9). La misma está escrita en coordenadas radiales, puesto que la geometría del tubo es cilíndrica. Por otro lado, y para simplificar, se considera en principio que el aporte convectivo dado por la velocidad lineal (u) del fluido en una cierta coordenada, no depende de la coordenada z (Figura 2-1). Esto es estrictamente cierto en tubos perfectamente rectos sin ningún tipo de curvaturas (como las que aparecen en reactores en *coil* o anudados), ni uniones, ni ensanchamientos o aplastamientos de la pared que producirían un cambio en el perfil de velocidades.

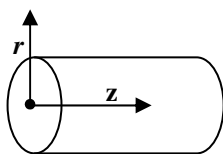


Figura 2-1: Coordenadas utilizadas

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u(r) \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = D_m \cdot \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right)$$

Ecuación 2-9

Esta ecuación muestra el aporte convectivo (segundo término del miembro izquierdo) y difusivo (término derecho) en la variación de la concentración de una sustancia en función del tiempo. Puede verse que el coeficiente de difusión tiene influencia en la transferencia de masa axial y radial.

La acción combinada de la convección (paralela al movimiento del fluido) y la difusión (principalmente en dirección radial) es la causa de la dispersión axial en tubos cilíndricos. Taylor^{14, 72} y Levenspiel⁷³ fueron los pioneros en el estudio teórico de fenómenos de dispersión en fluidos en movimiento, con aplicación en la química industrial. A pesar de la diferencia en la escala de trabajo, sus obras son la base de los tratamientos teóricos y los modelos sugeridos para estudios de dispersión en el campo del FIA.

Růžička y Hansen¹³ fueron los primeros en contemplar los aspectos teóricos que permiten describir los procesos involucrados en FIA, utilizando para ello una analogía con la mezcla de fluidos en reactores químicos en gran escala. La ecuación diferencial (Ecuación 2-9) no tiene una resolución general y su aplicabilidad a distintos sistemas lleva sin duda a suponer el cumplimiento de un modelo, tal como se verá en las próximas secciones.

Distribución de tiempos de residencia

Es claro que uno de los campos en donde el estudio de fluidos ha tenido mayor importancia es el de la ingeniería química. Desde este punto de vista, la optimización de los procesos llevados a cabo en este campo debe tener en cuenta el transporte de las sustancias introducidas en un sistema dado. Entre ellos el tiempo de permanencia de dichas sustancias dentro de dicho sistema es un factor clave, del cual dependen los parámetros de diseño del sistema (tamaño, velocidad de flujo, etc). Es por ello, que ha sido de gran importancia estudiar y modelar los tiempos de residencia de los elementos de fluido en movimiento dentro del sistema. Como puede verse, se habla de tiempos y no de tiempo, ya que existe una distribución de tiempos (*Residence Time distribution*) en que las distintas porciones de sustancia inyectada permanecen dentro del sistema. Sin embargo, no sólo los tiempos involucrados son importantes, sino también los balances de masa para las poblaciones de partículas, por ejemplo reactivos, dentro del sistema.

Danckwerts⁷⁴ introdujo el concepto de “elemento de fluido” como una porción de pequeño volumen de un sistema (comparado con el volumen del reactor), pero lo suficientemente grande como para contener una cantidad de moléculas suficiente tal que propiedades como la densidad y la concentración sean definibles. La edad de un elemento de fluido en un reactor se define como el tiempo (t) transcurrido a partir de que éste entra en el reactor ($t = 0$). La distribución de tiempos de residencia es, pues, la evaluación de las edades de los elementos de fluido a la salida del reactor. Así, los diferentes tipos de flujo dentro del sistema producirán diferentes patrones de salida (Figura 2-2). Análogamente, en sistemas FIA la edad de un fluido puede ser definida desde el momento en que es inyectado en el canal del *carrier*. Para determinar experimentalmente estos tiempos, se pueden “marcar” algunos elementos de fluido (trazador) antes de entrar al sistema, determinando luego el tiempo necesario para que esos elementos salgan.

El marco de esta teoría está ampliamente estudiado en el campo de la ingeniería química, en un libro clásico como el de Levenspiel⁷³. De allí puede deducirse que para cualquier distribución de edades y suponiendo que todo el trazador abandona el sistema a un tiempo infinito, la integral de la curva de distribución de edades es igual a la unidad (función normalizada, Ecuación 2-10).

$$\int_{t=0}^{\infty} E(t) dt = 1$$

Ecuación 2-10

$$t_m = \int_{t=0}^{\infty} t \cdot E(t) dt$$

Ecuación 2-11

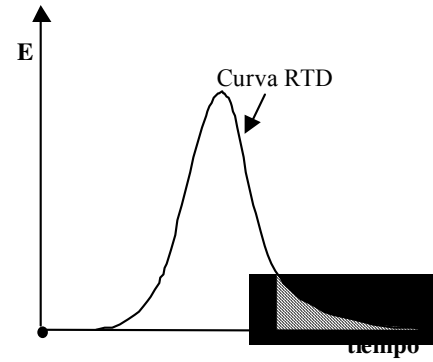


Figura 2-2: Curva de tiempos de residencia

donde E es la fracción de fluido que tiene una edad t . Conocer el perfil de la curva RTD permite establecer el patrón de flujo dentro del sistema, así como desarrollar expresiones cuantitativas para describir la dispersión del mismo. De esta forma, la función $E(t)$ es característica para un cierto patrón de flujo. Tratándose de una distribución de tiempos de residencia, es posible calcular el tiempo medio de residencia (t_m) como muestra la Ecuación 2-11.

Para comparar distintos sistemas con diferentes tiempos medio de residencia es útil realizar un cambio de escala que consiste en dividir el tiempo (t) por el tiempo medio (t_m). Este cociente, representado por el número adimensional θ igual a $t \cdot t_m^{-1}$, representa la fracción de tiempo transcurrido desde la inyección comparado con el tiempo medio de residencia.

En la práctica, la obtención de estas curvas se lleva a cabo introduciendo una sustancia de concentración inicial C_0 que pueda ser cuantitativamente medida a la salida del sistema, asumiendo que ésta no es retenida (p.g., absorbida) en el sistema y que no alterara el patrón de flujo dentro del mismo. Un ejemplo es el uso de un colorante o una sustancia coloreada (p.g., CoSO_4) introducida en una solución transportadora (*carrier*) incolora, que es monitoreada a la salida del sistema en función del tiempo, utilizando un espectrofotómetro. Así se logra calcular la concentración a la salida del sistema en función del tiempo ($C(t)$), la que al ser normalizada por el área subtendida debajo de la curva recibe el nombre de “*curva-C*” y es idéntica a la función E definida anteriormente. La curva que se obtiene al graficar $C(t) \cdot C_0^{-1}$ en función del tiempo se conoce como “*curva-F*” y no es más que la integral de la “*curva-C*”. Una representación de estas curvas para sistemas donde imperan un flujo tipo tapón, un flujo idealmente mezclado y un flujo arbitrario, se muestra en la Figura 2-3. La pendiente de la *curva-F*, está inversamente relacionada con la dispersión del sistema y con el ancho del pico de la *curva-C*.

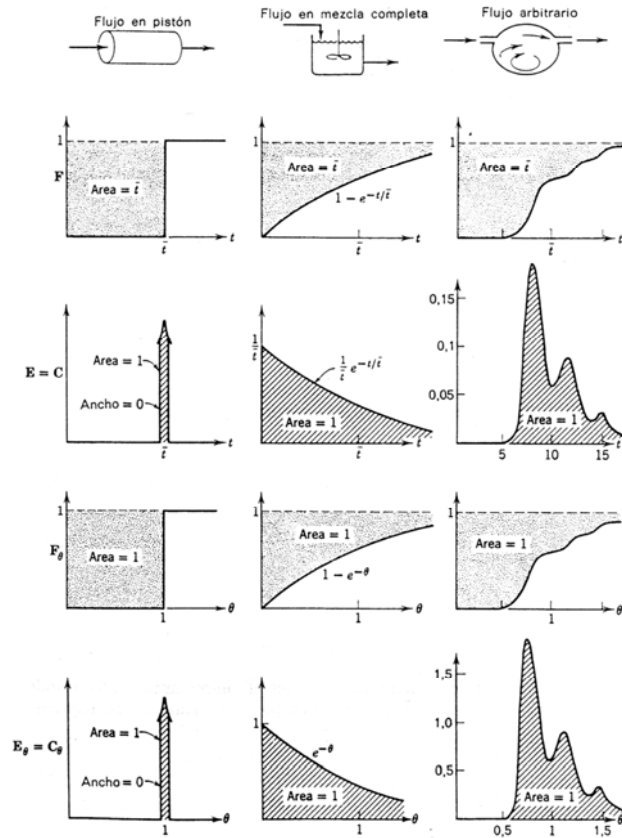


Figura 2-3: Curvas E , C y F para distintos patrones de flujo⁷³

El estudio de estas curvas se realizó, mayormente, en sistemas cuyas dimensiones son muy distintas de aquellas de los sistemas FIA. Por ejemplo, el peso de la difusión (radial y axial) es poco o nulo en sistemas industriales, ya que para estos últimos la dispersión axial (debida principalmente a la convección) es la única importante. En cambio, Taylor¹⁴ demostró que para escalas de trabajo similares al FIA, la difusión tiene un papel fundamental. Aunque la contribución de la difusión axial a la dispersión es despreciable frente a la causada por convección, la difusión radial es siempre importante y, para tubos de radio chico y a bajas velocidades de flujo, puede representar el mecanismo que más contribuye a la dispersión.

Por otro lado existe mucha información y desarrollo teórico sobre la conducción de fluidos en el campo de la ingeniería que también son aplicables a sistemas FIA. La caracterización de los sistemas en términos de sus características fluidodinámicas se basa en la definición de números adimensionales, como se verá a continuación.

Caracterización de sistemas en flujo: números adimensionales y su significado

La importancia del cambio de escala no sólo está dado por el tamaño físico del sistema FIA sino también por las características hidráulicas. Varios números adimensionales han sido definidos para cuantificar estas características, tomando en cuenta propiedades del sistema como ser velocidad lineal de flujo (u), coeficientes de difusión (D_m), tiempo (t), longitud de reactor (L), radio de los conductos (a), etc. Las ecuaciones diferenciales, como la Ecuación 2-9, necesitan de condiciones de borde para poder ser integradas. Estas condiciones de contorno dependen de cada problema en particular. La idea es generar variables reducidas adimensionales que permitan caracterizar cualquier sistema en función de estas variables.

A esta altura, cabe definir las variables reducidas más empleadas y su utilidad. Estos números adimensionales son: Peclet, Schmidt, Fourier y Reynolds, los que se definen según:

<i>Reynolds (Re)</i>	<i>Peclet (Pe_L)</i>	<i>Peclet radial (Pe_r)</i>	<i>Fourier (τ)</i>	<i>Schmidt (Sc)</i>
$2 \cdot \bar{u} \cdot a \cdot \left(\frac{\eta}{\delta} \right)^{-1}$	$\frac{\bar{u} \cdot L}{D_m}$	$\frac{\bar{u} \cdot a}{D_m}$	$\frac{D_m \cdot t_m}{a^2}$	$\frac{\eta}{\delta} \cdot \frac{1}{D_m}$

Tabla 2-1: Definición de números adimensionales

El Reynolds indica el patrón de flujo dentro del tubo y es un balance entre fuerzas inerciales ($\delta \cdot \bar{u}^2 / a$, momento transportado por convección) y fuerzas viscosas ($\eta \cdot \bar{u} / a^2$, momento transportado por difusión viscosa). Para conductos rectos, valores de Re menores a 2000 indican flujo laminar, es decir, los elementos de fluido siguen líneas de flujo paralelas a la dirección principal del mismo. Cabe aclarar que aunque el patrón principal sea netamente laminar, es posible encontrar zonas de turbulencia debido a perturbaciones en el canal por donde se mueve el fluido, *v.g.*, en empalmes en el tubo o con otros tubos.

Es difícil distinguir claramente un valor de Re para el cual el patrón de flujo cambie de laminar a turbulento, existiendo una zona difusa de transición. En un patrón de flujo turbulento, aunque exista una dirección de flujo predominante, existen zonas donde los elementos de fluido siguen patrones propios. La zona de transición comienza en lo que se conoce como Reynolds crítico (Re_c), que para tubos rectos es del orden de 2300. En esta zona el patrón de flujo posee características combinadas de los dos patrones (laminar y turbulento). Este límite de 2300 es aplicable sólo a tubos rectos, ya que los tubos

enrollados (en *coil*), presentan una estabilización del flujo laminar incrementando el Re_c en función de la relación radio del tubo a radio del *coil* (λ).

El Peclet radial, o velocidad reducida⁷⁵, reduce la escala de distancia radial a la escala de difusión radial y compara ésta con la velocidad del fluido. Relaciona el transporte de masa por convección ($\bar{u} \cdot \Delta C / a$) con el transporte de masa por difusión ($D \cdot \Delta C / a^2$). De esta forma se comparan la velocidad de convección con la difusión radial. Gunn y Pryce (citado en⁷⁶), demostraron que para números Re relativamente bajos (0.02-420), existe una dependencia entre el Pe radial y el axial con el número de Re . El Pe_L (ó Peclet axial) compara el transporte de masa por convección y por difusión en el sentido axial y no ha sido muy utilizado para aplicaciones FIA. Sin embargo, se utiliza un número adimensional, conocido como distancia reducida e igual a $\frac{D_m \cdot L}{2\bar{u} \cdot a^2}$

La inversa del Pe_L ha sido definida en el campo de la ingeniería química como *reactor dispersion number* (D_N) y se ha utilizado para describir la varianza que, como se verá en breve, es un estimador de la dispersión de los perfiles de las curvas de concentración⁷³. Valores altos de Pe_L indican predominancia de la convección, mientras que valores pequeños demuestran un mayor aporte difusivo. Painton y Mottola⁷ resumen diferentes relaciones entre la varianza y el número de dispersión, tal como se presentará en breve.

El número de Fourier (τ) realiza una reducción de escala similar al Peclet pero en tiempo, llevando el tiempo de residencia a la escala de difusión molecular. Números grandes de τ indican una mayor contribución de la difusión al proceso de transporte de masa, mientras que números pequeños indican una mayor contribución de la convección. Para tubos de poca longitud y altas velocidades de flujo, el transporte de masa se considera esencialmente convectivo.

El número de Schmidt tiene la particularidad de analizar una propiedad del fluido que incluye al soluto y no al tipo de flujo. Los valores grandes de este número (difusión de momentos mayor a la difusión molecular), son muy comunes en líquidos (por ejemplo el Sc para soluciones acuosas varía entre 100 y 10000) y muestran que la convección prevalece sobre la difusión para bajos Re . Utilizando el Sc , el Pe_r puede escribirse como el producto Re por Sc .

Como puede verse, el objetivo fundamental del uso de números adimensionales es poder vincular y predecir, teniendo en cuenta distintos parámetros del sistema, el

comportamiento de una sustancia introducida en dicho sistema cuando por él circula un fluido. Para este fin, las primeras aproximaciones se basaron en el concepto de edad de un fluido y en la distribución de tiempos de residencia. Estas aproximaciones son totalmente descriptivas ya que partiendo de las propias curvas experimentales de respuesta, tratan de dilucidar y deconvolucionar los procesos que les dan origen.

Los pioneros en la aplicación de estos parámetros adimensionales al campo del FIA fueron Painton y Mottola^{7, 77}, quienes los utilizaron en estudios teóricos de los fenómenos de transporte en sistemas en flujo. Sin embargo, antes de adentrarse en los modelos desarrollados en relación con el transporte de sustancias en tubos, se discutirá en la próxima sección el objeto de estudio de este trabajo: “La dispersión en sistemas FIA”.

De la curva RTD a la señal FIA

El proceso dispersivo

Para describir el proceso dispersivo en tubos capilares, vale la pena referirse a las experiencias realizadas por Taylor^{14, 72}, puesto que son los primeros estudios teóricos y experimentales que se realizaron. En las condiciones generalmente utilizadas en FIA, el patrón de flujo dentro de los conductos rectos es laminar ($Re < 2300$). El perfil de velocidades en condiciones laminares en tubos cilíndricos rectos es parabólico y la velocidad en función del radio ‘ $u(r)$ ’ está dada por la relación de Poiseuille-Hagen:

$$u(r) = 2 \cdot \bar{u} \cdot \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right)$$

Ecuación 2-12

donde \bar{u} es la velocidad media del *carrier*, r la coordenada radial y a el radio del tubo. La velocidad máxima (u_{max}) es igual a dos veces la velocidad media y se alcanza en el eje central del conducto.

Aquí vale la pena aclarar cómo fue evolucionando el patrón de flujo preferido en FIA desde la aparición de los primeros trabajos. En las publicaciones más tempranas, Růžička y sus colaboradores sugirieron que el flujo dentro del sistema debía ser turbulento⁸. Sin embargo, estimaron, tiempo más tarde, como preferible el flujo laminar, ya que el consumo de reactivos se reduce, la posibilidad de generar altas presiones se elimina y el control del proceso se realiza por difusión^{70, 78}. De hecho, en las condiciones de contorno típicas del

FIA (tubos de 0.8 mm i.d.), la velocidad de flujo necesaria para alcanzar el Reynolds crítico (@ 2000) se obtiene si el flujo volumétrico es del orden de $80 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Este valor es mucho mayor que el utilizado corrientemente, de modo que no se alcanzan condiciones de flujo turbulento (excepto turbulencias locales causadas por conexiones).

Taylor estudió el transporte de un soluto inerte “A” introducido en un flujo laminar totalmente desarrollado de un solvente que fluye dentro de un tubo de geometría cilíndrica, como muestra la Figura 2-4. A un tiempo $t = t_0 = 0$ (momento de la introducción del soluto), se puede imaginar a la rodaja de soluto y al solvente como compartimientos aislados, con un gradiente axial de concentraciones elevado, donde la dispersión de “A” en el solvente puede darse solamente por un proceso difusivo axial. Sin embargo, excepto para velocidades de flujo extremadamente bajas, el período de tiempo en que puede realizarse esta suposición es tan chico que carece de todo interés práctico.

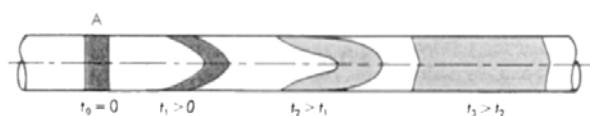


Figura 2-4: El proceso dispersivo

Para entender la importancia relativa de los diferentes mecanismos que coadyuvan a la dispersión es necesario tener en cuenta los tiempos característicos de cada uno de ellos, o mejor aún, tratándose de mezclas, las distancias característicos. La distancia característica de la difusión es $(D_m \cdot t)^{1/2}$, mientras que para la convección^{*,14} es $(\bar{u} \cdot t)$, donde D_m es el coeficiente de difusión y t el tiempo transcurrido. De esta forma, a tiempos cortos (velocidades de flujo altas), la convección axial es el mecanismo principal en el proceso dispersivo. Luego, la rodaja de soluto se distorsionará en forma parabólica “siguiendo” el perfil parabólico de velocidades dentro del tubo, como se muestra para $t = t_1$ en la Figura 2-4. De esta manera, la convección incrementa la región axial en que el soluto está presente, incrementando así la dispersión o propagación axial de la región que ocupa dicho soluto.

Puede claramente verse que esta deformación genera gradientes radiales de concentración. Como resultado, a tiempos mayores ($t = t_2$ en la Figura 2-4), la difusión molecular radial contribuye al proceso de dispersión. La difusión molecular radial se produce tanto en el

*A este resultado se llega si se analiza la distribución de concentraciones al realizar una inyección delta en un flujo parabólico, donde puede desprejarse la difusión. Para estos casos, la distribución es rectangular homogénea¹⁴, esparcida en una distancia $u_{max} \cdot t$.

frente como en la cola de la zona que ocupa el soluto (ver abajo a la derecha de la Figura 2-6), transportándolo desde una zona de alta velocidad (línea central) a una de baja velocidad cerca de la pared, desacelerando la cabeza de la muestra. De forma análoga puede analizarse lo que pasa en la cola de la muestra: la difusión molecular lleva al soluto de la zona de bajas velocidades en la pared del tubo, a la zonas de mayor velocidad en el centro del mismo, acelerando la región trasera de la muestra. Consecuentemente, el efecto neto de la difusión molecular es inhibir el estiramiento del pulso de muestra por convección axial, que se traduce en una disminución de la dispersión axial de la muestra.

A medida que transcurre el tiempo, la difusión molecular continúa inhibiendo la dispersión axial (tanto convectiva como difusiva), tendiendo a hacer la zona de mezcla más uniforme ($t = t_3$ en la Figura 2-4). Para tiempos aún mayores, tanto la convección como la difusión axial y radial contribuyen a la dispersión, de modo que la zona de muestra se comporta como un tapón que se va elongando, tendiendo a una distribución Gaussiana de concentraciones, lo que no significa que la distribución radial de velocidades sea homogénea. Estas últimas condiciones son raramente alcanzables en FIA.

Taylor basó su trabajo en la resolución de la ecuación de convección-difusión en condiciones de contorno de flujo laminar, obteniendo soluciones analíticas en dos extremos: el primero, cuando la redistribución de masa es producto del transporte convectivo únicamente (tiempos de residencia cortos) y el segundo cuando el transporte difusivo controla el transporte de masa (tiempos de residencia largos). Sólo en estos extremos existe una solución analítica a la ecuación de difusión-convección, pero lamentablemente no son las condiciones de contorno en las que “viven” los sistemas FIA. Taylor describió al proceso como difusivo no estacionario y lo caracterizó por un *coeficiente de dispersión* que no es una constante física, ya que depende de las condiciones de flujo del sistema. El valor de dicho coeficiente es proporcional al cociente entre la convección axial y la difusión molecular radial, e indica la velocidad con la que una sustancia será esparcida axialmente.

En definitiva, la dispersión de un analito introducido en un sistema en flujo está influenciada por los fenómenos de difusión y convección. Si bien ambos están siempre presentes, su contribución a la dispersión total depende del tiempo de residencia. En general y desde el punto de vista de la teoría de Taylor, justo después de la inyección la convección juega el rol principal en el proceso dispersivo, mientras que luego de un

tiempo, la difusión prevalece. Estos tiempos dependen de las dimensiones del sistema, como se verá en breve.

Si bien ambos fenómenos causan un incremento de la dispersión cuando son considerados por separado, al coexistir la difusión provoca un descenso inicial de la dispersión, trabajando en contra de su incremento debido al transporte axial de masa. La señal medida en un detector puntual para bajos tiempos de residencia es un pico agudo, asimétrico y con cola. Para tiempos largos de residencia, los picos obtenidos son Gaussianos mostrando que la contribución de la convección disminuye notablemente con el tiempo. Esquemáticamente, este proceso puede representarse a través de la distribución espacial del analito (“bolo de muestra”) dentro del sistema FIA (Figura 2-5).

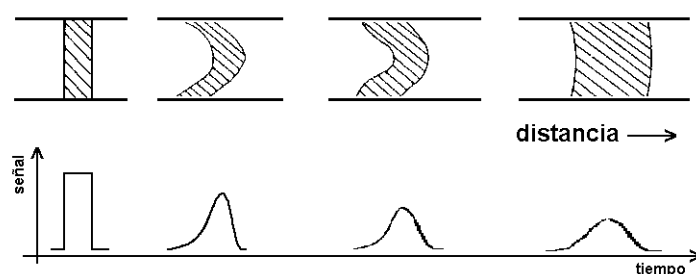


Figura 2-5: Señal vs distribución de concentración

Cuando se aborde el tema de los modelos dispersivos en FIA, se hará una descripción detallada del peso de las distintas contribuciones, teniendo en cuenta la Ecuación 2-9. A esta altura falta decir que, al disminuir el radio del tubo, las distancias difusionales se hacen más importantes, es decir, la distancia característica de difusión no es despreciable frente al radio del conducto. En uno de sus trabajos, Taylor¹⁴ dedujo una expresión que fija un tiempo mínimo a partir del cual se puede considerar que el tiempo de decaimiento de la concentración radial debido a la acción de la difusión molecular es apreciable, siendo la expresión:

$$t = \frac{a^2}{(3.8)^2 \cdot D_m}$$

Ecuación 2-13

En la Tabla 2-2 están calculados diferentes valores para este límite temporal en las condiciones usuales de FIA.

<i>a</i> (cm)	<i>D_m</i> (cm s ⁻¹)	<i>t</i> (s)
0.010	1.0 · 10 ⁻⁰⁵	0.7
0.015	1.0 · 10 ⁻⁰⁵	1.6
0.02	1.0 · 10 ⁻⁰⁵	2.8
0.025	1.0 · 10 ⁻⁰⁵	4.3
0.040	1.0 · 10 ⁻⁰⁵	11

Tabla 2-2: Tiempos en que la difusión comienza a ser apreciable

Si se considera un coeficiente de difusión un orden menor que los mostrados en la Tabla, los tiempos calculados son un orden mayor. Como puede observarse, al disminuir el radio del tubo se disminuye considerablemente el tiempo a partir del cual el proceso difusivo cobra importancia. Sin embargo, aún para microsistemas ($a < 0.01$ cm) puede comprobarse que el efecto de la convección nunca puede despreciarse en sistemas en flujo. En una publicación reciente, van Akker *et al.*⁷⁹ mostraron que es inválido asumir, aún para microsistemas, el predominio de la difusión casi inmediatamente después de la inyección.

El concepto de dispersión y sus implicancias analíticas

Desde su introducción a fines de los setenta, los sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA) han causado una revolución en la química analítica. Entre las ventajas más importantes mencionadas en el Capítulo 1 cabe recordar que estos sistemas permiten un aumento de la frecuencia analítica, un control del tiempo de medición, un aumento de la precisión (debido a la disminución de etapas realizadas manualmente y la posibilidad del aumento de replicados), un menor consumo de reactivos y aplicación de técnicas propias del análisis de vestigios a la valoración de meso-componentes. Sin embargo, la pérdida de sensibilidad (consecuencia del fenómeno conocido como “dispersión”) y el consecuente aumento del límite de detección condiciona, a veces, la aplicación de esta técnica en el campo del análisis de vestigios.

De allí que, desde el punto de vista analítico, la dispersión es un factor determinante en la *performance* del sistema de análisis en todos sus aspectos (*i.e.*, sensibilidad, límite de detección, rango lineal, frecuencia de muestreo, etc.). En FIA el término dispersión fue asociado directamente a la pérdida de sensibilidad de ésta técnica en comparación con la sensibilidad obtenida al alcanzar el estado estacionario. Si bien ésta es una consecuencia, no describe el fenómeno de dispersión, ya que éste involucra procesos físicos y químicos,

de naturaleza cinética, que son esencialmente distintos. En consecuencia, el estudio de la dispersión en FIA se ha dividido históricamente en el estudio independiente de la dispersión física y de la dispersión química.

La dispersión física es el resultado de los procesos de redistribución espacial de masa que sufre el pulso inyectado en un *carrier* en ausencia de reacción química. Esta redistribución se lleva a cabo debido al flujo longitudinal que provoca un perfil de velocidades parabólico en las condiciones usuales de FIA. Una consecuencia de este perfil, es la aparición de un gradiente radial de concentraciones que tiende a homogeneizarse por difusión y, en caso de que existan, por la presencia de flujos secundarios (en otra dirección que la del flujo principal). La importancia relativa de estos procesos depende de las condiciones de contorno del sistema FIA (velocidad de flujo, longitud del *loop* y del reactor, radio y disposición espacial de los tubos utilizados, tiempo de análisis, coeficientes de difusión, etc).

Cuando una reacción química entra en juego, el término dispersión química debe considerarse como el resultado de que la reacción no haya alcanzado el equilibrio en el momento de la detección (caso general en FIA). De este modo, la dispersión química siempre va acompañada de la física, ya que se deben tener en cuenta tanto la mezcla de productos y reactivos como la redistribución del producto formado. Si se acepta además, como es sostenido por ciertos autores⁷⁷, que el gradiente de concentraciones afecta la cinética y ésta a su vez modifica al gradiente, puede entenderse que, tanto desde el punto de vista teórico como del experimental, el estudio de la dispersión química es altamente complejo y requiere de numerosas simplificaciones para abordarlo.

“Dilución” es un término que muchos autores^{2, 43, 68, 80, 81} asimilan, erróneamente, al termino “dispersión”. En forma general puede tomarse a la dilución como un caso particular de dispersión en donde la función de redistribución de masa es homogénea en tiempo y espacio. Es claro que, aunque en general la muestra inyectada sufre algún tipo de dilución, ésta no es homogénea y el término dispersión es el más apropiado. Asimismo, calcular la dilución real del pulso inyectado es prácticamente imposible, ya que, como se dijo anteriormente, no es homogéneo en ninguna de las coordenadas espaciales ni temporales. A esto se suma el hecho de que tampoco se puede demarcar con exactitud el espacio que ocupa la muestra. Como la dilución se define como el cambio de concentración debido al cambio de volumen y el perfil de contorno del pulso de muestra en FIA es totalmente indefinido, no es posible calcular el volumen y por ende es imposible

calcular su dilución con exactitud. En conclusión, en FIA sólo se puede hablar de una dilución promedio de la muestra en una sección transversal de fluido, pero esa dilución promedio no es indicativa de la forma en que se lleva a cabo el proceso dispersivo.

Narusawa y Miyamae⁸² (Figura 2-6) realizaron una distinción entre: (a) dispersión y difusión axial; (b) dispersión y difusión radial. En el primero de los casos, definieron a la dispersión axial como el largo del *plug* de muestra en ausencia de difusión y la diferenciaron de Δt_b (tiempo transcurrido entre la aparición de la señal y el retorno a la línea de base), indicando que en este último parámetro había contribución difusiva, estrictamente axial. Esta definición es falaz, ya que de no existir difusión radial, el estiramiento sería infinito. De ahí que la diferencia entre Δt_b y la dispersión axial no sólo exhibe procesos en la dirección axial sino también en la radial.

En el caso de dispersión y difusión radial, la diferencia es similar. La dispersión radial es la consecuencia del estiramiento longitudinal, obteniéndose en una sección cilíndrica de la zona de muestra una concentración de sustancia diferente a la inyectada. Los autores definen la dispersión radial como la concentración inicial dividida la concentración en la sección más concentrada de la zona de muestra. Así, el alto del pico medido experimentalmente en el máximo del perfil tiene en cuenta la difusión radial (movimiento difusional de moléculas en el plano perpendicular al flujo principal), siendo, según el criterio de estos autores, una envolvente de la dispersión y difusión radial.

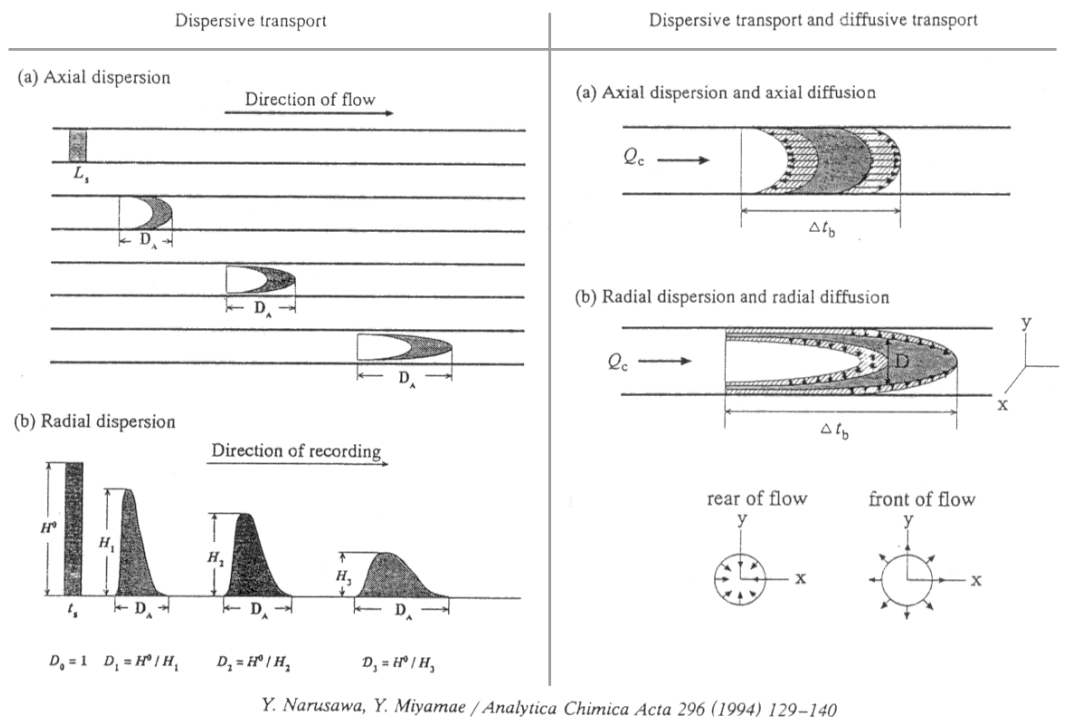


Figura 2-6: Dispersión y difusión radial y axial

Estos autores no sólo realizan la separación de la dispersión y difusión axiales y radiales, sino que también afirman que es posible calcular cada uno de estos parámetros. Sin embargo, la naturaleza estocástica de la difusión hace que la descomposición entre dispersión y difusión axial o dispersión y difusión radial sea imposible de calcular o simular mediante regresiones⁷⁶. El autor de este trabajo cree que este diagrama es ilustrativo para visualizar los distintos procesos involucrados, pero discrepa con Narusawa y Miyamae en el sentido de que la dispersión es un proceso puramente convectivo. Por el contrario, es la resultante de todos los procesos que ocurren dentro del sistema.

Se puede concluir que el proceso de dispersión tiene su origen en la inhomogeneidad que se impone a una sustancia cuando es sometida a diversos tipos de gradiente. En FIA, la inyección de un pulso de sustancia en un *carrier* que fluye somete a dicha sustancia a dos tipos de gradiente, un gradiente de masa y uno de velocidades (o en general de momentos). Las diversas maneras en que se produzca la relajación darán lugar al proceso de dispersión que no es más que el resultado de la homogeneización de los gradientes originales. Se trata de un proceso complejo en el que se produce una redistribución tanto de masa como de energía. Nótese que se resalta la palabra “proceso”, ya que es un error común considerarlo como un fenómeno puntual. Esto es en realidad un vicio o necesidad de la práctica, pero de ninguna manera una limitación para la comprensión de la dimensión

de tal proceso. Obviamente, no se está trabajando con una magnitud absoluta, debida a que al hacer referencia a una “redistribución” se da por supuesto que existe una distribución inicial con la que se compara este nuevo estado alcanzado.

El perfil del transiente FIA

Como en toda técnica en flujo, el perfil de la señal que se obtiene en FIA puede denominarse “transiente”, es decir, dependiente del tiempo. Desde el momento de la inyección hasta la salida, la distribución de la muestra dentro del tubo varía en función de los distintos parámetros del sistema y de cómo se realizan la inyección y la detección. De este conjunto de factores dependerá la curva de respuesta obtenida. Taylor^{14, 72} y Levenspiel^{50, 51} fueron pioneros en estudiar las relaciones causa/efecto. Así por ejemplo, el perfil de la señal en las cromatografías tiende a ser Gaussiano debido principalmente al elevado tiempo de residencia. En cambio, la forma del pico que se obtiene en la mayoría de las aplicaciones FIA no es simétrica y presenta una cola, o *tailing*, marcado.

Desde el punto de vista analítico, a través de la señal de respuesta se genera la información necesaria para pasar desde el dominio de las concentraciones (concentración del analito o del producto de reacción), al dominio de una variable medible y procesable (por ejemplo voltaje). Las respuestas obtenidas a través del uso de sistemas en flujo pueden ser de dos tipos:

- Señales estacionarias: producidas luego de que la muestra y el *carrier* han sido mezcladas y las posibles reacciones han ocurrido, alcanzando el equilibrio.
- Señales dinámicas: obtenidas cuando un volumen reducido de muestra sufre procesos de dispersión en el *carrier* (no necesariamente se alcanza el equilibrio)

En el segundo caso, la reproducibilidad del perfil de concentraciones en el detector es esencial. Para medidas cuantitativas, esto significa que el perfil de concentraciones que se genera luego de la inyección de la muestra en el canal, debe depender solamente de la cantidad o concentración del analito en la muestra. La influencia de otras variables como la viscosidad y la temperatura debe ser minimizada y controlada⁷⁰. Aún más, en el caso de los detectores potenciométricos y voltamperométricos, la señal obtenida es el resultado de reacciones heterogéneas en la interfase electrodo-solución que se ve influenciada por el tipo de transporte. El movimiento relativo entre el electrodo y la solución afecta el transporte de masa y de esta forma influencia la respuesta del electrodo. De esta manera, las

condiciones convectivas y difusivas en la superficie del electrodo tienen que mantenerse constantes, ya que afectan la renovación de la superficie.

Si se compara los perfiles obtenidos utilizando los analizadores de flujo segmentado (CFA) con los generados por los sistemas FIA, se observa que en los primeros es requisito ineludible alcanzar un *plateau* (Figura 2-7). Estas señales mejoran la precisión, dado que promedian varios valores y, al alcanzarse condiciones de equilibrio, presentan mayor sensibilidad. Sin embargo esto va en detrimento de la frecuencia de análisis y aumenta además el consumo de muestra y reactivos¹⁰.

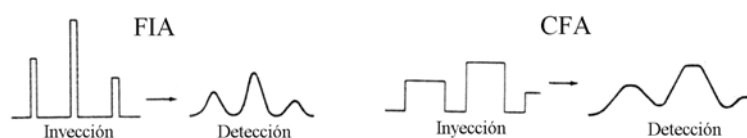


Figura 2-7: Perfil de la señal en FIA y en CFA

En lo que respecta a señales FIA, los perfiles obtenidos tienen un máximo puntual y presentan porciones de ascenso y descenso generalmente no simétricas. Sin embargo, Tijssen¹¹ postuló que, a semejanza de lo ocurrido en cromatografía gaseosa capilar, el perfil del pico debería ser Gaussiano y que cualquier desviación debería atribuirse a “efectos post columna”. Estos efectos pueden ser tal como enumera Sternberg⁸³: conexiones defectuosas entre elementos del sistema (inyección, columna, detector), piezas en T, cambios en el diámetro interno de los conductos, presencia de volúmenes muertos, etc. Los tiempos de respuesta involucrados en la inyección, detección y registro de la señal también pueden generar desviaciones a la Gaussianidad.

Esta aparente contradicción entre el perfil asimétrico de los picos obtenido en la mayoría de los sistemas FIA y las observaciones realizadas por Tijssen¹¹ encuentra explicación en la influencia del tipo de inyección utilizada y el tipo de transporte generado en sus experimentos (utilizando reactores en *coil* en vez de rectos). En cuanto al primer punto, la inyección utilizada fue por tiempo. En este caso, el *loop* no se vacía por completo, reduciendo considerablemente el ancho de pico y alterando la simetría del perfil de la señal^{52, 84}. En la inyección por tiempo sólo la primera porción de la muestra, o cabeza del pulso de muestra, es inyectada, evitándose la cola, que es la sección donde el *carrier* ha remplazado la sección central debido al flujo laminar imperante (ver Figura 2-4). De esta forma, la mejora introducida por este tipo de inyección se basa en minimizar la dispersión

sufrida por la cola de la muestra en el *loop*. Esto demuestra que la señal obtenida depende de cómo se realiza la inyección y de cuánta sustancia se inyecta.

Siguiendo con la descripción de la señal, cabe aclarar que el modelo Gaussiano es válido en sistemas FIA de alta dispersión. Más aún, para sistemas de dispersión media, varios autores han descripto al pico FIA como un pico Gaussiano modificado por una exponencial de modo tal que la señal obtenida se ajusta por una función que recibe el nombre general de EMG (*exponential modified Gaussian*), descripta en primera instancia por Foley y Dorsey⁸⁵.

Más allá de estas descripciones fenomenológicas, el perfil de la señal FIA es consecuencia del gradiente de concentraciones generado a lo largo del viaje del pulso de muestra desde su inyección en el sistema hasta la detección, más la contribución de la celda de flujo y las características dinámicas del detector. La Figura 2-8 muestra esquemáticamente la variación de la concentración media de la muestra y del *carrier* a lo largo del reactor. Es de esperar que el máximo de la señal obtenida corresponda a la zona de máxima concentración y que el perfil de la señal obtenida dependa del perfil de concentraciones producido.

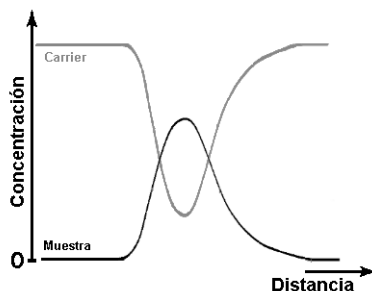


Figura 2-8: Interdispersión entre la muestra y el *carrier*

Existen diversos parámetros que influyen en la forma de la señal FIA y afectan a la interdispersión mostrada en la Figura anterior. Entre los más notorios están: el radio del tubo, la configuración espacial del *manifold*, la velocidad de flujo, el volumen de inyección y el tamaño del reactor. La influencia de estas variables sobre la señal obtenida se analizará en breve.

El perfil de señal está ligado, como se dijo, a las curvas RTD y éstas al tipo de transporte y de mezclado que ocurre dentro del sistema en flujo. Los picos Gaussianos aparecen cuando el proceso global de transporte está dominado por difusión. Las desviaciones a la Gaussianidad empiezan a ocurrir cuando coexisten componentes convectivas y difusivas, hasta que sólo la convección es importante y se alcanza un perfil de picos Gaussianos

torcidos, con largas colas (*tailing*) hasta llegar a picos con caída exponencial. Los picos con hombros son consecuencia de un proceso de canalización⁵²; es decir, cuando existen dos posibles caminos para el fluido, uno más largo que el otro, aparece como resultado final una superposición. Los picos con cola son típicos de sistemas donde existen volúmenes muertos significativos, lo que puede considerarse como un extremo del proceso de canalización, puesto que existen porciones de fluido en movimiento y ciertas porciones quietas, aumentándose el tiempo de lavado del sistema. Los picos con caída exponencial se obtienen cuando el proceso de canalización es tan grande frente al proceso difusivo-convectivo, que el sistema se comporta como una cámara de mezcla idealmente agitada (tubos de gran diámetro).

Por otro lado, están las propiedades físicas de la solución transportadora y las de la sustancia inyectada (como se señaló previamente, la viscosidad tiene un efecto importante). Entre las características de la sustancia inyectada puede mencionarse al coeficiente de difusión, que tiene una gran influencia en el perfil de la señal. Un incremento en el coeficiente de difusión se traduce en picos más agudos y más angostos, debido a una mejor distribución radial de masa. En el caso límite, dispersión radial infinita, aparece un pico característico del patrón de flujo tapón.

A su vez, el tipo de detección y el tamaño y forma de la celda de flujo tienen un efecto importante en el perfil del pico FIA y, por ende, en la *performance* final de la técnica. Varios autores estudiaron estos efectos, por ejemplo, Betteridge *et al.*⁸⁶ para celdas conductimétricas, Stone y Taylor⁸⁷ para celdas espectrofotométricas y van Staden^{88, 89} para electrodos selectivos (haluros). Es claro que mientras los parámetros del sistema FIA determinan los gradientes de concentración en la celda de flujo, los efectos cinéticos en la detección pueden cambiar por completo el perfil. Estos procesos cinéticos son, entre otros, la sensibilidad y tiempos de respuesta del detector, el volumen y la zona de observación dentro de la celda y, para el caso en que se utilicen electrodos, debe incluirse el transporte de masa hacia la superficie de los electrodos, la estructura de los mismos y la cinética de adsorción y desorción.

En general, para mejorar la *performance* de un sistema, es necesario incrementar la mezcla radial, lo que trae aparejado una disminución en la dispersión axial generando un flujo más parecido al tapón. Johnson *et al.*⁸⁰ estudiaron el uso de *loops* empacados y con configuración tipo “Serpentine II” (ver Capítulo 1) como estrategia para reducir el ensanchamiento del pico FIA. Según estos autores, los reactores empacados (o Serpentine

II del mismo volumen) logran reducir en un 67% el ancho de pico, pero sólo aumentan en un 10% el alto. Sin embargo, el Serpentine II evita los problemas de caída de presión que sufren los reactores empacados.

Los picos con hombros son observados con cierta frecuencia en FIA en sistemas sin reacción química, aunque las perturbaciones al flujo laminar tienden a suavizarlos⁹⁰. En sistemas donde se incrementa la mezcla radial estos picos no son observables. Sin embargo, en sistemas donde ocurre una reacción química se obtienen picos con hombros si el reactivo no está en franco exceso con respecto a la muestra. Nótese que esto puede lograrse usando una relación de volumen de inyección a volumen del *manifold* grande o haciendo que la concentración equivalente (según la reacción química que tenga lugar) del reactivo sea igual o menor que la concentración de la muestra.

Una agudización del pico con hombro es lo que se conoce como pico doble. En este caso, el reactivo no logra mezclarse con el centro del pulso inyectado, apareciendo una señal desdoblada producida por la formación del producto en el frente y en la parte posterior de la zona de muestra dispersada. Teniendo en cuenta la Figura 2-8, idealmente la formación del producto debería producirse en toda la zona de muestra. Sin embargo, si el reactivo es limitante (o cuasi), no logra alcanzar el centro de la muestra, no obteniéndose producto en esta zona y, por ende, tampoco señal.

En una serie de trabajos, Tyson⁹¹⁻⁹³ analizó la utilización del ancho de la señal y de la diferencia entre los máximos de los dobles picos con fines cuantitativos. El autor recalca la necesidad de generar gradientes de concentración conocidos, de modo de reemplazar el eje de tiempos por un eje de concentraciones. De esta forma, utiliza cámaras de mezcla en las que aplica modelos sencillos tal como el de tanques en serie que se tratará más adelante.

Por otro lado, la formación de dobles picos resueltos tiene una implicancia analítica importante: la sección central del pulso de muestra está compuesta sólo por muestra (porque los picos están resueltos a consecuencia de la utilización de reactivo en defecto). De esta forma, esta sección de la muestra puede servir de blanco analítico, por ejemplo para corregir absorciones no específicas al analito de interés. Este hecho no se encuentra explotado en la literatura.

En el Capítulo 1 se señaló la importancia de diversas características del sistema de detección. En definitiva, para fines determinativos, se desea relacionar alguna característica

del perfil de la señal con la concentración del analito de interés o algún producto de reacción de éste. Ružička y Hansen afirman en su libro² que mientras la señal del detector se comporte linealmente y su respuesta sea instantánea, no existe ninguna diferencia en qué propiedad de la señal se utilice (altura de pico, área o ancho de señal), excepto que cada una depende de diferente forma de la concentración del analito. El área y la altura (bajo ciertas condiciones) tienen un comportamiento lineal con la concentración del analito, mientras que la linealidad con el ancho del pico se encuentra con el logaritmo de la concentración. Sin embargo, estrictamente hablando, sólo el área de la señal está directamente relacionada con la cantidad de sustancia inyectada, al igual que en las cromatografías. El uso de la altura, aunque ventajosa por varios motivos, es sólo posible cuando el perfil del pico no se altera.

Hasta aquí se ha descrito la forma que adquiere la señal FIA, pero falta aún establecer qué criterios se pueden usar a la hora de determinar la dispersión de un sistema.

Descriptores de la Dispersión

La señal transiente puede ser descrita a través de distintos atributos que pueden medirse experimentalmente. Entre estas medidas pueden mencionarse (entre paréntesis se define el símbolo comúnmente utilizado en FIA):

- la altura de la señal (h)
- el tiempo al cual aparece la señal (t_a)
- el tiempo desde que aparece hasta que desaparece la señal (Δt_b)
- el tiempo del máximo de la señal o tiempo de residencia (t_R)
- el área de la señal

La mayoría de estos parámetros no sirven por si solos como descriptores de la dispersión y, para tal fin, se compara el valor obtenido con el valor “ideal”. Como se ha indicado anteriormente, los descriptores de la dispersión no deben ser una magnitud absoluta, puesto que deben hacer referencia a una “redistribución”, asumiendo que existe una distribución inicial con la que se compara este nuevo estadio alcanzado.

En las próximas secciones se presentarán los distintos estimadores de la dispersión que se sustentan en las características del perfil obtenido. El uso de descriptores de la dispersión

simples y fácilmente calculables a partir de la señal obtenida es interesante y útil desde el punto de vista experimental para optimizar los sistemas. Sin embargo, la mayoría de los autores consideran sólo uno de los parámetros de la respuesta instrumental, imposibilitando la optimización del sistema como un todo. No obstante y a pesar de sus desventajas, estos atributos resultan útiles a la hora de generar guías para el desarrollo de las técnicas de análisis.

El coeficiente D de Růžička y Hansen

El coeficiente de dispersión D de Růžička y Hansen es el descriptor más popular de sistemas FIA. Růžička *et al.*⁷⁸ definieron un factor de “dilución” como indicador de la caída de la señal que se obtiene cuando el máximo del transiente FIA se compara con la señal obtenida en estado estacionario. En una publicación posterior, Růžička y Hansen¹³ presentan y definen el parámetro experimental D como la inversa del factor “de dilución” definido anteriormente (Ecuación 2-14):

$$D = \frac{C^0}{C^{\max}} = \frac{cte \cdot h}{cte \cdot h_0}$$

Ecuación 2-14

donde h_0 es la altura de la señal estacionaria y la constante vincula la concentración con la altura (*i.e.*, la sensibilidad). Gráficamente, este coeficiente puede ser representado teniendo en cuenta el perfil del pico FIA, de la siguiente manera:

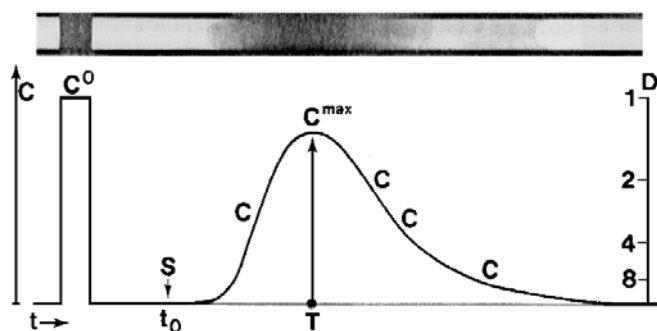


Figura 2-9: Señal FIA, concentración vs. D

A partir de la definición de Růžička y Hansen, se genera la idea de que el coeficiente D mide el grado de dilución de la muestra. Este criterio, que goza aún en nuestros días de una gran popularidad debido a su practicidad, el máximo de una señal transiente es fácil de localizar, ha sido seriamente objetado a lo largo del tiempo.

Una de las objeciones a plantear es que D no considera, aún cuando se utiliza como referencia un pulso inyectado que no se dispersa, que este último posee una dada distribución, *i.e.* una onda cuadrada. La definición “puntual” de la dispersión no tiene en cuenta que la principal característica de este proceso consiste en una redistribución. Desde esta óptica los estudios de dispersión deben basarse en la comparación de estimadores representativos de una distribución.

Además de la carencia de sentido físico del D , que como se ha mencionado da lugar a frecuentes errores de interpretación, existe el problema de la “pérdida de información” que se produce al pretender caracterizar los sistemas a partir de este parámetro, como señalan Johnson *et al.*⁸⁰. Sin duda que una de las claves del alto impacto y difusión del FIA ha sido la drástica reducción producida en los tiempos de análisis (notar que la principal diferencia observable entre un cromatograma y un registro FIA es la escala de tiempo). Esta reducción de tiempos, medida a través de la “frecuencia de análisis” o cantidad de mediciones que se pueden realizar en la unidad de tiempo, está controlada por el lapso transcurrido desde la aparición del pico FIA hasta su “desaparición” o, más exactamente, hasta que ésta alcanza un valor tal que el grado de solapamiento entre señales no es significativo. El D no aporta ningún tipo de información acerca de esta variable, lo que constituye una gran desventaja, tal como señalan varios autores a lo largo de la historia del estudio de la dispersión. Más aún, trabajos recientes dirigen el estudio de la dispersión hacia el ancho del pico, restándole importancia al coeficiente de dispersión^{7, 94}.

Otra objeción surge como consecuencia de la falta de sentido físico que tiene comparar el máximo de la señal instrumental de una distribución homogénea con el máximo de la señal instrumental producida por una distribución no homogénea, lo que lleva a errores de interpretación frecuentes. Además, a la inhomogeneidad de la muestra tanto axial como radial, se suman factores que contribuyen a la dispersión, como la cinética en el sistema de detección.

De hecho, este cociente es sólo un estimador de la dispersión radial, pero no revela una propiedad de toda la zona que contiene a la muestra. Como indican Painton y Mottola⁷, el coeficiente D de Ružička poco puede referir sobre la totalidad de la distribución de la muestra si no tiene ningún vínculo con la distribución de tiempos de residencia. Recuérdese además, que no proporciona ninguna información del tiempo necesario para retornar a la línea de base, es decir el ancho de pico. De esta forma el coeficiente D no puede considerarse un estimador global de la dispersión de un sistema en flujo.

No obstante, este coeficiente, que se define para un sistema FIA particular, se ve afectado por el proceso de dispersión física y, eventualmente, por un proceso de dispersión química como resultado de la interacción muestra-reactivos. Estos procesos dispersivos pueden ser controlados a través del control de variables como velocidad de flujo de reactivos, volumen inyectado, extensión del reactor, diámetro de tubería, uso de reactores empacados, uso de reactores helicoidales, etc. Así, Růžicka y Hansen propusieron una clasificación de los sistemas FIA a través de los valores que toma el coeficiente de dispersión según: altamente dispersos ($D > 10$), de dispersión media ($3 < D < 10$) y de baja o limitada dispersión, ($D < 3$), los que se adecuarán al parámetro de calidad que se requiera optimizar en cada método analítico en estudio.

Painton y Mottola criticaron la utilización del “ D ” como forma de medición de la dispersión, tanto física como química, señalando que: “la reacción química puede alterar los perfiles de concentración, lo que a su vez genera un cambio en la convección y difusión, afectando la frecuencia colisional que gobierna dicha reacción química”. De este modo, se deja en claro que muchos cálculos, como el de “dispersión química” a partir de la diferencia entre la total y la física, carecen totalmente de sentido físico, dado que en presencia de reacción química ambos fenómenos son mutuamente dependientes.

Con miras a optimizar un sistema, es necesario saber la correlación que existe entre la dispersión y las variables del mismo. El análisis de regresión entre el descriptor y las variables es una vía común para lograr este fin. Es de esperar que aquellos descriptores que tengan íntima relación con los procesos físicos y químicos que sufre la muestra inyectada, que dependen a su vez de las variables del sistema, sean los que brinden mejores resultados en este tipo de análisis. De esta manera, a diferencia del D , el ancho del pico sí tiene un sentido físico claro (del que se hablará en la próxima sección) y, por lo tanto, es de esperar que las ecuaciones provenientes tanto de las deducciones teóricas como de la práctica, sean fácilmente correlacionables. Además, el D presenta dificultades al momento de establecer correlaciones, en parte porque no es una función directa de la altura de la señal sino de su inversa.

Růžicka y Hansen¹³ formularon las siguientes ecuaciones que vinculan el coeficiente de dispersión y el tiempo del máximo del transiente con las diferentes variables del sistema:

$$D = 3.303 \cdot a^{0.496} \cdot L^{0.167} \cdot q^{-0.0206}$$

Ecuación 2-15

$$t_R = 1.349 \cdot a^{0.683} \cdot L^{0.801} \cdot q^{-0.977}$$

Ecuación 2-16

Resolviendo la ecuación convectiva-difusiva, Vanderslice *et al.*⁹⁰ analizaron la forma del perfil de concentraciones dentro del tubo para diferentes tiempos. Estos autores presentan gráficos de los perfiles en función de las variables reducidas (tiempo, distancia radial y distancia axial) y analizan los mismos en zonas donde la dispersión del soluto inyectado está dominada por la convección; donde hay una contribución importante tanto de la convección como de la difusión y finalmente; donde la difusión es el mecanismo predominante. Basándose en estos perfiles, mostraron que el coeficiente de dispersión aumenta al aumentar el radio y corroboraron que un perfil inicial bastante asimétrico se transforma en cuasi Gaussiano a tiempos reducidos (τ) cercanos a 1. Sin embargo no pudieron hallar ninguna ecuación analítica que muestre esta dependencia.

Narusawa y Miyamae^{82, 95, 96} mediante experimentos ZCFIA (*zone circulating FIA*, técnica en que la muestra una vez inyectada viaja en un circuito cerrado reactor-detector) y valiéndose de técnicas de simulación, trataron de obtener correlaciones entre los parámetros del sistema y la dispersión. En el sistema presentado, en el que según los autores no había reacción química involucrada, se obtienen perfiles característicos en forma de picos que se van amortiguando a medida que la muestra pasa reiteradas veces en su *round-trip*, por la bomba, el inyector y el detector. Si bien los autores llegan a conclusiones generales esperables, existen motivos para dudar de la confiabilidad de los datos: al pasar la muestra varias veces a través de la bomba se establece una componente de mezcla (por un lado porque los rodillos aplastan la manguera de la bomba y por el otro porque esta manguera es de diferente diámetro que los demás conductos utilizados) que deforma todo perfil establecido, aún el de distribución de velocidades lineales. Además, utilizan al ion dicromato como muestra y al agua bidestilada (de mínima capacidad buffer) como *carrier* señalando ausencia de reacción química. Sin embargo la dimerización es pH dependiente y esto no fue tenido en cuenta. Por los motivos expuestos, los valores de las constantes halladas carecen de sentido. No obstante, con fines descriptivos y comparativos, a continuación se muestran las relaciones presentadas por estos autores:

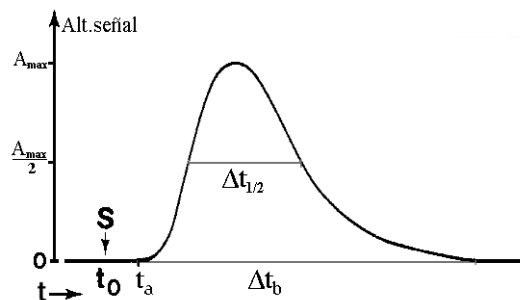
$$\begin{aligned}
 D_A &= 0.045 \cdot L^{1.01} \cdot q^{-1.46} & D_r &= 0.349 \cdot L^{0.559} \cdot q^{-0.222} \\
 D_A &= 0.076 \cdot t^{1.02} \cdot q^{-0.42} & D_r &= 0.449 \cdot t^{0.564} \cdot q^{0.335} \\
 \frac{D_r - 1}{D_A - \theta_t} &= 7.5 \cdot L^{-0.45} \cdot q^{1.24} & \frac{D_r - 1}{D_A - \theta_t} &= 6.7 \cdot t^{0.75} \cdot q^{-0.48}
 \end{aligned}$$

Ecuación 2-17

donde D_A representa la dispersión axial, D_r representa la “verdadera” dispersión radial (ver Figura 2-6, nótese que no es el coeficiente D puesto que no incluye la componente de difusión radial). Uno de los trabajos presentados por los autores habla de la evidencia de difusión axial en las condiciones del FIA, que resulta no sostenible por las objeciones experimentales que se presentaron en el párrafo anterior. Recientemente⁹⁷, estos autores evaluaron el aporte del ZCFIA al estudio de la dispersión en FIA, concluyendo que debido a algunos de los motivos planteados más arriba, a lo que se suma el hecho de que el flujo laminar se ve también perturbado en la celda y que existe una superposición entre la cola y la cabeza de la muestra a medida que transcurre el experimento, el método no es fiable para estudiar los problemas de dispersión en FIA.

El ancho del pico y tiempo de aparición

El tiempo de aparición (t_a) no es en sí un estimador de la dispersión, sólo da idea del tiempo de permanencia en el sistema de la porción delantera del pulso de muestra inyectado. Ha sido incluido en esta sección puesto que se lo usa como información complementaria del valor del ancho de pico. Este último parámetro se simboliza generalmente como Δt_b , tal como propusieran Vanderslice *et al.*¹⁵. La obtención de este parámetro a partir del transiente se muestra en la Figura 2-10. En ciertos casos, es conveniente utilizar el ancho de pico en volumen ($\Delta V_b = \Delta t_b \cdot q$), para independizarse del efecto de la velocidad de flujo en el tiempo de residencia del fluido.


 Figura 2-10: Definición de $\Delta t_{1/2}$ y Δt_b

Vanderslice *et al.* analizaron la dependencia de Δt_b con las distintas variables de los sistemas FIA. De la integración numérica de la ecuación convectiva-difusiva en las condiciones de contorno propuestas por Ananthakrishnan *et al.*⁷⁵ se obtuvieron las siguientes ecuaciones que vinculan el tiempo de aparición de la muestra (t_a) y el tiempo necesario para retornar a la línea de base (Δt_b) con las variables operacionales:

$$t_a = \frac{109 \cdot a^2 \cdot D^{0.025}}{f} \left(\frac{L}{\bar{u}} \right)^{1.025}$$

Ecuación 2-18

$$\Delta t_b = \frac{35.4 \cdot a^2 \cdot f}{D^{0.36}} \left(\frac{L}{\bar{u}} \right)^{0.64}$$

Ecuación 2-19

siendo f un factor de ajuste, que debe ser incluido como consecuencia de que las condiciones de contorno planteadas por Ananthakrishnan *et al.* a la solución de la ecuación convectiva-difusiva no son aplicables a los sistemas FIA convencionales. Como puede observarse, tanto t_a como Δt_b son independientes de la longitud del *loop* “ l ”. Si bien en t_a esta independencia es lógica ya que la cabeza de la muestra tardará el mismo tiempo en arribar al detector sin importar cuán largo sea el pulso inyectado, en el caso de Δt_b es llamativa. Esta misma independencia fue advertida por otros autores⁹⁴.

La independencia del ancho del pico Δt_b con el largo del *loop* de inyección es atribuida por Vanderslice *et al.* a que el volumen de inyección utilizado para sus cálculos era inferior al 20% del volumen total del sistema, no existiendo influencia de la posible difusión axial. En realidad, ésta no parece ser una buena justificación, ya que debería pensarse en función del “estiramiento” que sufre la muestra, que es mucho mayor que el ancho inicial. Como se verá luego, estas consideraciones de estiramiento se verán avaladas por el análisis realizado en ocasión de esta tesis en lo referente a las distintas contribuciones de los componentes del sistema a la dispersión total del mismo: la contribución del transporte en general es mucho mayor que la de la inyección cuando la longitud del *loop* de inyección es mucho menor que la del reactor.

Los mismos autores, en un trabajo posterior⁹⁸, indican que las ecuaciones halladas son válidas si: el flujo es laminar, el volumen del *loop* menor al 20% del volumen total, el solvente en el que se disuelve el soluto es el *carrier*, la sensibilidad del detector se ajusta de forma tal que la altura de los picos es similar aún en diferentes condiciones experimentales, la forma de detección es asumida perpendicular a la dirección del flujo y el parámetro $30 \cdot \pi \cdot D_m \cdot L \cdot \dot{q}^{-1}$ toma valores entre 0.002 y 0.8. Esto último no se cumple en un FIA típico

($D_m \cong 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $L = 100 \text{ cm}$, $q = 3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) que generan valores mucho mayores a 0.8.

Volviendo al factor de ajuste f , Gómez-Nieto *et al.*⁹⁹ comprobaron que depende de la velocidad de flujo, del largo y del diámetro del *manifold*. De esta forma varios trabajos se volcaron hacia el uso de regresión múltiple para encontrar coeficientes experimentales de ajuste entre las distintas variables del sistema y Δt_b o t_a . Como ejemplo de estas dependencias se muestran las obtenidas por dichos autores:

$$t_a = 0.898 \cdot a^{0.950} \cdot L^{0.850} \cdot q^{-0.850}$$

Ecuación 2-20

$$\Delta t_b = 69.47 \cdot a^{0.293} \cdot L^{0.107} \cdot q^{-1.057}$$

Ecuación 2-21

Kempster *et al.*¹⁰⁰, han realizado regresiones en la misma línea de trabajo, obteniendo las siguientes correlaciones:

$$\Delta t_b = 48.43 \cdot a^{0.444} \cdot L^{0.282} \cdot q^{-0.893}$$

Ecuación 2-22

$$\Delta t_b = 32.33 \cdot a^{0.504} \cdot L^{0.367} \cdot q^{-0.888}$$

Ecuación 2-23

La Ecuación 2-22 fue obtenida para sistemas con detección espectrofotométrica en una celda de 30 μl , mientras que la Ecuación 2-23 fue calculada para detección vía ICP-AES con una cámara de mezcla de 300 μl . Tal como puede observarse, los coeficientes aplicados a cada variable dependen en gran medida de las características del sistema de flujo utilizado.

Korenaga⁹⁴ también mostró ecuaciones que vinculan las variables del sistema con estos descriptores, utilizando métodos de bombeo de pulsación mínima y cuidando escrupulosamente las conexiones entre componentes para evitar perturbaciones en el patrón de flujo. Utilizó como sistema de detección un tubo transparente de PTFE (i.d. 0.806 mm) y ubicó transversalmente la lámpara y el fotodetector a fin de minimizar la contribución del detector a la dispersión total.

En el caso del radio del tubo (a), Korenaga encuentra una relación lineal entre el ancho del pico y el radio del tubo al cuadrado para radios mayores a 0.33 mm (i.d. $> 0.66\text{mm}$). Para valores menores, el autor encuentra una relación lineal con $a^{0.7}$. Sin embargo es difícil evaluar la razón de esta diferencia ya que el autor no muestra los valores utilizados para las diversas variables que son relevantes para la respuesta obtenida. Entre ellos, no se

menciona si la velocidad lineal de flujo o el caudal volumétrico fueron constantes, qué volúmenes de inyección se usaron, si la influencia del volumen de la celda de detección fue analizada (nótese que su contribución a la dispersión se hace mas importante al disminuir el radio del tubo), etc.

En el caso de la longitud del reactor, tomada como la distancia entre el puerto de inyección y el punto de detección, Korenaga encontró una relación lineal entre el ancho del pico Δt_b y $L^{0.64}$, que concuerda con las ecuaciones deducidas por Vanderslice *et al.* (Ecuación 2-19). También existe concordancia en el exponente encontrado entre el ancho de pico Δt_b y el flujo volumétrico (q) del *carrier*.

Finalmente se muestra una relación lineal entre el ancho del pico y el coeficiente de difusión para los distintos solutos utilizados ($\Delta t_b \propto D_m^{-0.36}$), que también concuerda con la Ecuación 2-19.

Sin embargo el ancho del pico falla como estimador de la dispersión de una sustancia inyectada en un fluido móvil, ya que esta dispersión no es solamente función del espacio (en longitud o volumen) sino también del ancho del pico original y su deformación posterior. Una forma viable de corrección es hacer un cociente entre el ancho de pico obtenido y el que presentaba el pulso originalmente.

El Ancho de Pico a media altura

Una alternativa similar al ancho de pico Δt_b es el ancho de pico a media altura (Figura 2-10). Este estimador fue introducido como alternativa ya que es difícil poder medir Δt_b en forma exacta y precisa en sistemas de registro sobre papel (aún con el uso de computadoras).

El ancho de pico a media altura es representado como $\Delta t_{1/2}$. Este parámetro, al igual que Δt_b , puede ser expresado en volumen (en este caso simbolizado $\Delta V_{1/2}$), que representa el volumen de *carrier* que circula en ese tiempo equivalente y es útil para independizarse del efecto de la velocidad de flujo. Ambos términos se vinculan a través del caudal del *carrier* (q), como se indica:

$$\Delta V_{1/2} = \Delta t_{1/2} \cdot q$$

Ecuación 2-24

A pesar de las ventajas prácticas de estos parámetros, no se encontraron en la literatura correlaciones entre estos estimadores y las distintas variables del sistema.

Varianza del Pico y altura del plato teórico

Tijssen¹¹ postuló que no existen motivos para definir diferentes parámetros de dispersión para las distintas técnicas en flujo, existiendo aquellos desarrollados en el campo de las cromatografía sobre el ensanchamiento de los picos. Propone utilizar la varianza como descriptor de la dispersión, puesto que la misma está relacionada con la distribución de los tiempos de residencia del pulso inyectado. Cabe recordar que ni el coeficiente D ni el ancho del pico Δt_b son estimadores globales de la dispersión de un sistema FIA. Como se dijo anteriormente, se puede considerar al primero como estimador de la dispersión radial, mientras que el ancho del pico es un indicador del estiramiento axial que sufre la zona de la muestra en su viaje desde el inyector hasta el detector. La varianza del pico (σ_t^2) y la altura del plato teórico (H), ambos estimadores de la dispersión en cromatografía, están relacionados por: $H = L (\sigma_t/t_m)^2$ (donde L es el largo del reactor y t_m el tiempo del máximo del pico). En perfiles Gaussianos, como los obtenidos en los experimentos de Tijssen y en cromatografía, estos estimadores son proporcionales a $\Delta t_{1/2}$.

Painton y Mottola⁷ compendiaron las relaciones que se pueden hallar entre el número de dispersión ($D_N = \text{Pe}_L^{-1}$) y la varianza de las curvas C vs t . (la que idealmente puede suponerse igual a la varianza de la señal). Estas relaciones se basan en la resolución de la ecuación de difusión-convección para distintas condiciones de contorno. Como las mismas se verán más detalladamente en la sección dedicada a analizar los distintos modelos desarrollados para la dispersión debida al transporte, conviene a esta altura sólo mencionar que la varianza es proporcional a D_N^{-2} .

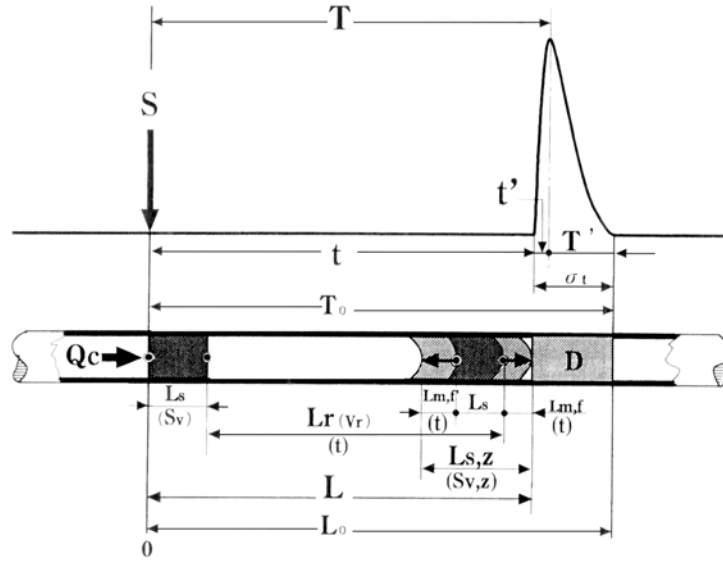
Brooks *et al.*⁶⁸ analizaron el uso de la varianza como estimador de la dispersión en FIA. Utilizando la aproximación de ajuste de una función Gaussiana modificada exponencialmente (EMG, *exponential modified Gaussian*) descrita por otros autores^{90, 101}, evaluaron la dependencia de la varianza con la velocidad de flujo volumétrica q en un sistema FIA. El ajuste de los picos FIA a través de esta ecuación no brinda resultados satisfactorios en todos los casos. Dicho ajuste es sólo aceptable cuando existe una buena mezcla radial (uso de reactores en *coils*, bajas velocidades de flujo, *manifolds* largos, etc).

Si bien el ajuste no es óptimo para todas las condiciones, un tratamiento de los datos realizado por estos autores revela cuál es el peso de la modificación exponencial a la función Gaussiana original. En otras palabras, si la forma del pico que se obtendría en condiciones de homogeneización radial apropiada es Gaussiana, la parte exponencial se debe al aporte convectivo. Es de esperar entonces, que cuando aumente la velocidad de flujo, disminuya la contribución Gaussiana a la varianza total del pico. Para un sistema de $L = 100$ cm, recto, $a = 0.025$ cm, esta contribución disminuye más o menos linealmente en función de la velocidad de flujo q desde un 70% hasta un 20% entre 0.1 a $0.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, manteniéndose más o menos constante (@ un 20%) para velocidades de hasta $1.2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. En los casos donde se estudió la dispersión física solamente, se encuentra una relación lineal entre el segundo momento estadístico y la velocidad de flujo hasta $0.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, observándose que se curva a velocidades mayores, aunque no se puede asegurar tal tendencia para flujos mayores a $1.0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, ya que esas experiencias no se realizaron en dichas condiciones. Comparando sistemas con *manifolds* rectos o en forma de *coil*, se puede concluir que los *coils* presentan menor varianza a flujos bajos, así como una pendiente de la regresión 4 veces menor. Un aumento de la viscosidad del *carrier* produce también un aumento importante en la varianza del pico.

La varianza, al igual que el ancho del pico Δt_b , falla como descriptor de la dispersión por la razón de que ambos no consideran el tamaño del pulso inicial. En otras palabras, si se incrementa el volumen de inyección en condiciones en que la contribución de la inyección no es despreciable, la varianza de la señal obtenida se incrementará sin que esto signifique un aumento de la dispersión. De allí la conveniencia de poder evaluar las distintas contribuciones a la dispersión por separado, como se verá en breve.

Grado de Dispersión Axial e Intensidad de la dispersión Radial

Recientemente, Li y Gao⁷⁶ introdujeron dos nuevos parámetros para evaluar la dispersión en sistemas en flujo. Para poder describirlos será necesario presentar el modelo de flujo utilizado por estos autores, que se muestra esquemáticamente en la Figura 2-11.


 Figura 2-11: Modelo de Li y Gao⁷⁶

Esta figura (que fue extraída del trabajo original) no usa los mismos símbolos que se presentarían hasta ahora, por lo que se indica a continuación el significado de los mismos :

S = punto de inyección; **D** = Detector; **t** = tiempo transcurrido (para el caso de la figura también es el tiempo de aparición (t_d)); **t'** = tiempo de la porción de ascenso del pico; **T** = tiempo del máximo del pico; **T'** = tiempo desde el máximo hasta retornar a la línea de base; **T₀** = tiempo total de residencia; **Q_c** = flujo volumétrico del *carrier*; **S_v** = volumen de muestra inyectada; **S_{v,z}** = volumen de la zona de muestra; **L** = largo del reactor; **L_s** = largo del *loop* de muestra; **L₀** = largo total del sistema; **L_s** = largo original de la muestra inyectada; **L_{s,z}** = largo de la zona que ocupa la muestra inyectada; **L_{m,f}** = distancia en la dirección axial hacia adelante, puramente dispersiva; **L_{m,f}** = distancia en la dirección axial hacia atrás, puramente dispersiva; θ_t = ancho del pico de la muestra inyectada en unidades de tiempo

Este modelo describe todos los parámetros relevantes a un sistema en flujo genérico. Si bien es completo, relaciona longitudes y volúmenes a través de la velocidad media del fluido, cuando la longitud de la zona de muestra se mide en el eje central del tubo. Como ya se ha discutido, el perfil de velocidades en un tubo recto es parabólico, por lo cual no es estrictamente correcto utilizar el flujo medio y, por otro lado, los anchos medidos en el eje central corresponden a los elementos de fluido que viajan al doble de la velocidad media. Por estos motivos la descripción, aunque completa, no es precisa.

Grado de dispersión axial

El grado de dispersión axial fue definido por Li y Gao como A_D :

$$A_D = \frac{S_{v,z}}{S_v} = \frac{L_{s,z}}{L_s} \cong \frac{\sigma_t}{\theta_t}$$

Ecuación 2-25

Este coeficiente adimensional está definido en principio como una relación entre el volumen de la zona de muestra y el volumen efectivamente inyectado. Es preciso aclarar que, estrictamente, es imposible conocer $S_{v,z}$ por lo que se lo estima suponiendo que la muestra ocupa todo el segmento de dimensión $L_{s,z}$. La aproximación, calculada como ancho de pico temporal, se realiza multiplicando $L_{s,z}$ por la velocidad de flujo medio, que como ya se dijo, no es necesariamente correcto. En el caso de σ_t (el ancho que ocupa la muestra dispersada), el caudal a considerar tiene que ser tanto el del *carrier* como el “caudal molecular dispersivo” (que evalúa el flujo de la sustancia más allá del flujo convectivo), considerado como mucho menor al caudal del *carrier*. Por otro lado, la determinación de las distancias en el centro del tubo ($L_{s,z}$, $L_{s,f}$, $L_{s,f}$) y su conversión a volumen a través del caudal medio resulta confuso, puesto que en el eje central la velocidad es el doble a la media. Respecto a las relaciones de este parámetro con las variables del sistema, la única conclusión extraíble es que resulta inversamente proporcional a S_v cuando se fijan Q_c , L y el radio del tubo (Ecuación 2-26). De hecho, los valores de los coeficientes que se calculan son extraídos de experimentos ZCFIA, que como se ha discutido anteriormente, presentan varias falencias experimentales.

$$\begin{aligned} A_D - 1 &= 2\pi \cdot a^2 \cdot t^{0.5} \cdot A_f^{0.5} \cdot S_v^{-1} \\ A_D - 1 &= k_7 \cdot S_v^{-1} \cdot L_r^{\mu_1} \cdot Q_c^{\mu_2} \quad (\mu_1 > 1, \mu_2 < 0) \\ A_D - 1 &= k_8 \cdot S_v^{-1} \cdot t^{\mu_3} \cdot Q_c^{\mu_4} \quad (\mu_3 > 1, \mu_4 > 0) \end{aligned}$$

Ecuación 2-26

donde A_f es el coeficiente de dispersión axial, que es proporcional al coeficiente de difusión molecular pero no igual. Este coeficiente, surge de la concepción del modelo de flujo dispersivo axial que será presentado más abajo. Los coeficientes k y μ deben ser ajustados experimentalmente y dependen de la longitud del tubo, de su radio, de la velocidad del flujo y de la configuración del sistema.

Lo interesante de este parámetro, más allá de la críticas en términos de su relación con las variables operacionales, es que compara la varianza de la distribución de la muestra dispersada y la varianza de la distribución original. Esta comparación es útil ya que brinda

una solución a la desventaja que tiene la varianza (como el ancho del pico), la cual consiste en que no consideran la distribución del pulso de muestra inyectado.

Intensidad de la dispersión radial

La intensidad de dispersión radial se define como J_f :

$$J_f = \frac{D}{A_D} = \frac{S_v}{S_{v,z}} \frac{C^0}{C^{\max}}$$

Ecuación 2-27

siendo D el coeficiente de dispersión de Ružička y A_D el grado de dispersión axial. Según Li y Gao, cuanto más grande es el valor de J_f , mayor es la dispersión radial de la zona de muestra y más cercana a la forma rectangular es la distribución de la señal. En términos de la varianza de la señal y su altura, la Ecuación 2-27 puede escribirse como:

$$J_f = \frac{\theta_t}{\sigma_t} \cdot \frac{h_0}{h_{\max}}$$

Ecuación 2-28

Este parámetro describe la acción combinada del esparcimiento de la muestra debido a las diferentes velocidades convectivas provocadas por el perfil de velocidades dentro del tubo y la acción que la contrarresta, o sea, la transferencia radial de masa (típicamente difusiva y, sólo si existen flujos secundarios, convectiva).

Los autores analizaron (teniendo en cuenta el principio de conservación de la masa) una variación ideal de una distribución homogénea de masa (pico rectangular) que se convierte en una distribución axialmente homogénea pero radialmente inhomogénea (pico triangular). Inicialmente, $\sigma_t = \theta_t$ y la altura de la señal es la altura de la señal inicial, con lo cual J_f es 1. Según Li y Gao, el perfil de la señal va cambiando idealmente de rectangular a trapezoidal y luego a triangular, mientras que la altura de la señal no cambia hasta que $\sigma_t = 2\theta_t$. En este punto J_f toma un valor de 0.5 (mientras que el ancho de la señal sea menor que el doble del ancho original, el coeficiente D es 1). Para valores de estiramientos mas grandes, la altura de la señal baja concordantemente hasta alcanzar un valor aproximadamente constante. Se concluye que en FIA J_f varía entre 0.5 y 1, aunque este último valor sólo es alcanzable en el momento de la inyección.

Los autores afirman que esta definición de J_f da al coeficiente D de Ružička y Hansen, un significado físico atribuible al producto entre la dispersión axial y radial de una sustancia inyectada y consideran incorrecto lo discutido por otros autores (Narusawa y Miyamae⁹⁵ y por Painton y Mottola⁷ que se ha presentado párrafos atrás). Para quien escribe, le resulta insólito que Li y Gao atribuyan un sentido físico al D a través de una definición arbitraria que explica la deformación de la onda cuadrada sólo a través de la conservación de la masa del pulso inyectado. De esta manera, los procesos convectivos y difusivos son olvidados, así como la dispersión producida por la dinámica del detector y que D no tiene en cuenta.

Por otro lado, al tratar de relacionar J_f con los parámetros del sistema (Ecuación 2-29), el razonamiento presenta serias falencias. A modo de ejemplo se define una “intensidad pura de dispersión radial” como $J'_f = (D-1) \cdot (A_D-1)^{-1}$ y para encontrar relaciones consistentes se iguala J'_f a J_f-1 . Estas dos expresiones no son equivalentes, como puede verse, a través de las inferencias matemáticas.

$$J'_f = \frac{D-1}{A_D-1} \cdot S_V \cdot Q_c^{-1}$$

$$J'_f = k_9 \cdot S_V \cdot L_r^{\mu_5} \cdot Q_c^{\mu_6} \quad (\mu_5 < 0, \mu_6 > 0)$$

$$J'_f = k_8 \cdot S_V \cdot t^{\mu_7} \cdot Q_c^{\mu_8} \quad (\mu_7 < 0, \mu_8 < 0)$$

Ecuación 2-29

Sin embargo, este parámetro es interesante, ya que combina los cambios en altura y el ensanchamiento de la distribución inicial. Las simplificaciones realizadas en la deducción muestran la dificultad de describir completamente con un modelo simple los procesos de transferencia y conversión de masa que pueden actuar en un sistema en flujo, perdiéndose así la sencillez de los estimadores empíricos. Si bien parámetros como el D , el ancho del pico y la varianza no brindan una estimación exacta y fallan al describir la dispersión como un todo, son fácilmente obtenibles a partir de datos experimentales. De hecho han servido para proporcionar ciertas guías a la hora de desarrollar nuevos métodos. Nuevas combinaciones de estos parámetros, como el A_D y el J_f parecen ser el camino hacia la estimación global de la dispersión.

Componentes del sistema y su influencia en la dispersión

Tal como se mostró en el Capítulo 1, un diagrama de bloques de un sistema FIA convencional tiene cuatro componentes básicos: el módulo de propulsión, el de inyección,

el reactor y el módulo de detección. Se han realizado muchos intentos para estudiar las contribuciones de las diferentes partes del sistema a la dispersión total. El trabajo de Johnson *et al.*⁸⁰ dedicado al estudio de la varianza debida a la inyección, o el de Spence y Crouch⁴³ que estudia la dispersión en sistemas capilares, pueden ser citados como ejemplo.

Golay y Atwood^{102, 103} investigaron desde una aproximación cromatográfica, el efecto de sumar los distintos componentes a la varianza (que como se mostró está relacionada con H , la altura del plato teórico). Resaltaron la importancia de las uniones en la varianza global de un sistema, ya que la varianza obtenida en un tubo recto de 100 cm resulta mayor si el tubo se corta en 4 secciones que se vuelven a unir por conectores. Esta observación es justificable teniendo en cuenta el patrón de flujo del sistema: si bien el patrón de flujo global sigue siendo laminar, no significa que en ciertas secciones aparezcan perturbaciones. Estas perturbaciones pueden producir flujos turbulentos locales y pueden ayudar a mantener la identidad de la muestra (mientras que no se generen volúmenes muertos) disminuyendo la varianza de la señal obtenida (si bien podría llegar a disminuir la reproducibilidad en altura).

Dada su amplia experiencia en cromatografía, los autores intentaron aplicar modelos extraídos de ese campo al FIA. Uno de los principales principios impulsados fue la aditividad de las varianzas, es decir que la varianza (medida como el ancho del pico) que producía cada parte del sistema era sumable. Esta presunción puede ser viable si el pico es simétrico, lo que según los autores, es alcanzable con al menos 30 platos teóricos. Sin embargo, sus trabajos mostraron que dicha sumatoria es difícil de alcanzar, puesto que cualquier perturbación del flujo laminar produce que las distintas secciones del sistema no puedan ser consideradas independientes (condición *sine qua non* para la aditividad de las varianzas), a lo que se suma el hecho de que raramente en sistemas lineales se alcancen picos simétricos.

Poppe⁶⁰, también mostró semejanzas entre la cromatografía y el FIA en términos de las distintas contribuciones al ensanchamiento del pico. En otros trabajos, este autor junto con colaboradores^{53, 101} postuló que el ensanchamiento total puede ser estimado con la suma de las varianzas individuales debidas a la inyección, al transporte (conectores, tubos) y a la detección (volumen muerto, constantes de tiempo electrónicas). Esta aproximación puede escribirse matemáticamente como:

$$\sigma_{total}^2 = \sigma_{inyección}^2 + \sigma_{transporte}^2 + \sigma_{detección}^2$$

Ecuación 2-30

En esta ecuación no se incluyen los efectos producidos en presencia de una reacción química, que serán mencionados en el Capítulo 6. De todas las varianzas tenidas en cuenta en la Ecuación 2-30, la de la detección es, en principio, la más fácil de minimizar y no llega a representar el 10% de la varianza de la inyección y del transporte⁸⁰. Estas varianzas determinan una frecuencia analítica máxima que dependerá del criterio utilizado para la aceptación del grado de superposición de dos picos contiguos. En líneas generales la frecuencia de análisis (f_A) es inversamente proporcional al ensanchamiento del pico⁶⁰ (Ecuación 2-31) con un factor de proporcionalidad k que varía entre 4 y 6.

$$f_A^{max} = (k \cdot \sigma_{total})^{-1}$$

Ecuación 2-31

Para picos Gaussianos, las varianzas totales (o desviaciones estándar) son fácilmente evaluables experimentalmente (*v.g.*, la proyección en la base de las tangentes que pasan por los puntos de inflexión es igual a cuatro veces σ). Para picos no Gaussianos, las mismas deben ser obtenidas mediante el cálculo del segundo momento estadístico (ver próxima sección). La varianza puede expresarse en unidades de tiempo o de volumen y para pasar de las primeras a las últimas se debe multiplicar por la caudal volumétrico del *carrier*. En ciertos casos, es conveniente utilizar las varianzas en volumen para independizarse del efecto de la velocidad de flujo en el tiempo de residencia del fluido.

Es muy importante conocer cada contribución puesto que indica qué parte del sistema de flujo tiene sentido optimizar. Por ejemplo, Spence y Crouch⁴³ esperan una reducción en la dispersión en un factor de 100 al reducir 10 veces el radio del tubo, alcanzando realmente un factor de 5. Este hecho evidencia que hay otros factores, mas allá del transporte, que afectan a la dispersión y deben ser evaluados.

En cuanto al coeficiente de dispersión (D), aparecen en la literatura estudios que intentan vincularlo con el coeficiente de dispersión de cada sección del sistema individual. Entre estos trabajos cabe mencionar el de Valcárcel y Luque de Castro¹⁰⁴, quienes sostienen que el coeficiente de dispersión total es la suma de los coeficientes de dispersión de las partes individuales del sistema, *i.e.* inyección, transporte y detección. Otra teoría es la sostenida por Ružička y Hansen², quienes proponen que el coeficiente de dispersión total es la

productoria de los coeficientes de dispersión individuales. Indiscutiblemente ambas afirmaciones no son consistentes y, además, ninguno de los trabajos brinda pruebas de la validez de dichas afirmaciones con datos experimentales.

La aproximación que realizan Ružička y Hansen, se basa en pensar que cada sección del sistema provoca un cierto porcentaje de decaimiento de la señal. Luego, el decaimiento total será la productoria de los decaimientos individuales. Valcárcel y Luque de Castro, por el contrario, no brindan ningún tipo de justificación para su aproximación. Se puede suponer que estos autores consideraron que para cada componente σ^2 a D , con lo cual la Ecuación 2-30 puede escribirse en términos de la sumatoria de los D individuales.

Más allá del fundamento de las suposiciones, cabe pensar que si bien es cierto que la varianza de un pico está de alguna manera relacionada con la altura del mismo, no es válido extrapolar la suma de contribuciones en varianzas a la suma de contribuciones en altura y menos aún con su inversa.

En general, los modelos de dispersión consideran sólo la dispersión debida al transporte. Es por ello, que antes de referirnos a los mismos se analizarán las otras dos contribuciones: inyección y detección.

Contribución de la inyección

La mayoría de los estudios sobre dispersión no tienen en cuenta la causada por la inyección. Más aún, la mayoría de los modelos teóricos consideran a la inyección como una función delta (ver Capítulo 1). Sin embargo varios autores analizaron la varianza debido a la inyección y concluyeron que la forma en que ésta se lleva a cabo tiene gran influencia en el proceso dispersivo y consecuentemente en el perfil obtenido. También se ha mostrado que sus efectos se agravan cuanto más grande es el volumen de muestra utilizado^{50, 51, 53, 80, 84}.

La técnica de inyección más utilizada (ver Capítulo 1) es el vaciado de un conducto (*loop*) que fue llenado previamente con la muestra. El perfil parabólico y laminar que impera en las condiciones usuales del FIA, hace que este *plug* inyectado comience a deformarse como se ha mostrado anteriormente cuando se describió el proceso dispersivo. Para reducir esta deformación, no siempre es posible aplicar las estrategias utilizadas para disminuir la dispersión en el reactor (*v.g.*, es imposible enroscar *loops* cortos). Johnson *et al.*⁸⁰ usaron

reactores empacados y de tipo “Serpentine” para lograr una inyección de tipo tapón, la que resulta prácticamente imposible de alcanzar con la inyección normal.

Una alternativa es la inyección por tiempo, la cual no permite que el *loop* se vacíe por completo. De esta manera, el ancho de pico se reduce considerablemente⁸⁴ porque sólo se inyecta la primera porción de la muestra (o cabeza del bolo de muestra) eliminando la cola (sección donde el *carrier* ha remplazado la parte central debido al flujo laminar imperante). El problema de esta inyección es que los cambios de la presión pueden no ser reproducibles afectando la reproducibilidad de la técnica.

Reijn *et al.*⁵³ analizaron la varianza debida a la inyección para inyecciones en tiempo e inyecciones por vaciado de *loop*, indicando en cada caso que la varianza es proporcional al cuadrado de la relación de inyección (definidas en el Capítulo 1 como: α para la inyección con *loop* y β para la inyección temporal).

Contribución de la detección

Además de la celda de detección propiamente dicha, otros componentes del sistema de detección pueden contribuir a la dispersión. Entre estos componentes cabe señalar los conductos de conexión (en todo conducto de conexión, la solución no homogénea que circula se dispersará en un cierto grado) y los tiempos de respuesta del sistema de detección (que pueden ser muy relevantes en detectores electroquímicos⁸⁹). Para Poppe, la contribución de la varianza debida al detector (expresada en volumen) puede escribirse como:

$$\sigma_{Vol,detección}^2 = \sigma_{Vol,transp}^2 + \sigma_{Vol,celda}^2 + \sigma_{Vol,tiempo\ de\ respuesta}^2$$

Ecuación 2-32

En el caso de la celda, la estimación de su contribución a la varianza es difícil de predecir, puesto que no es posible saber fehacientemente qué tipo de patrón de flujo se genera dentro de ella. Poppe⁶⁰ estima que para un volumen de celda V_{celda} la desviación estándar en volumen ($\sigma_{Vol,celda}$) puede variar entre 0.29 y 1 por el volumen de celda (V_{celda}):

$$0.29^2 S_V^2 < \sigma_{Vol,celda}^2 < S_V^2$$

Ecuación 2-33

Esta estimación surge de considerar dos casos extremos: la celda se comporta como una cámara de mezcla ideal cuyo lavado sigue un decaimiento exponencial (puede deducirse que en este caso la desviación estándar es $0.29 \cdot V_{\text{celda}}$), o bien, el flujo dentro de ella es tipo tapón siendo la desviación estándar igual al volumen de la celda. Esto muestra que, si el volumen de inyección es del orden del volumen de la celda, se pueden cometer errores en la evaluación de los efectos de las distintas variables sobre la dispersión, debido a que la celda actuaría como una cámara de mezcla.

Para estimar la dispersión debida al transporte puede usarse el modelo de dispersión (ver más adelante) que mejor ajusta a las condiciones de contorno de los conductos del sistema. La varianza en volumen debida al tiempo de respuesta es igual a la velocidad de flujo multiplicada por la constante de tiempo del detector⁶⁰. Teniendo en cuenta estas dependencias, puede deducirse que el ensanchamiento del pico en volumen debido a la detección aumenta con la velocidad de flujo, ya que exceptuando la varianza debida a la celda *per se*, las demás varianzas aumentan con “ u ”.

Suma de las contribuciones

Spence y Crouch⁴³ analizaron la contribución a la dispersión de los distintos componentes de un sistema FIA convencional ($a = 0.05$ cm) y uno capilar ($a = 0.0064$ cm), basándose en la teoría de contribuciones independientes de las varianzas individuales a la varianza total descrita por la Ecuación 2-30. Variando las dimensiones de la celda de detección, el largo del conducto FIA y los volúmenes de inyección, pudieron obtener estimaciones de la contribución de cada componente para una determinada velocidad lineal de flujo ($\bar{u} = 2$ cm s⁻¹).

De esta forma, realizaron regresiones entre la varianza total y el largo del reactor, el volumen de inyección y el volumen de la celda de flujo. Los autores suponen relaciones lineales entre estas variables y las varianzas de cada sistema. Como se mostró en la sección anterior, estas relaciones no son lineales (*i.e.*, la varianza debida a la celda de detección es proporcional al cuadrado del volumen de la misma). Sin embargo, los coeficientes de regresión lineal presentados son bastante cercanos a 1.0000 ($R^2 > 0.9919$), si bien los gráficos no aparecen en el trabajo como para verificar algún sesgo en los ajustes. El razonamiento que sigue es independiente de este hecho.

Las ordenadas de estas regresiones lineales muestran la contribución de la varianza debida a los componentes del sistema que se mantienen constantes. Por ejemplo, cuando se realiza la regresión en función del largo del reactor, la ordenada al origen representa cuál es la varianza total del sistema si $L = 0$. Es decir, cuando la varianza por transporte en el reactor es despreciable ($L = 0$), la varianza total es igual a la suma de la varianzas de la inyección y de la detección. Trabajando análogamente con el detector y el volumen de inyección (S_V), se llega a un sistema de tres ecuaciones lineales con tres incógnitas, pudiéndose obtener la contribución de cada componente.

Los autores concluyen que la contribución a la varianza total por parte de la varianza debida a la detección es del 6% para el sistema convencional y del 40% para el sistema capilar. En el caso de la inyección las contribuciones son respectivamente, 40% y 28%, mientras que la contribución de la varianza debida al reactor es 60% y 32% respectivamente. Desde esta concepción, los autores consideran sólo el aporte de la celda de flujo a la varianza de la detección, lo que no es del todo correcto, como se señala más arriba.

No obstante, se puede realizar un análisis más profundo de estos datos que el que fue presentado por estos autores. De hecho, las pendientes de las regresiones muestran que, para la regresión de la varianza total versus el volumen de la celda, la pendiente en el sistema capilar es casi 4 veces mayor que en el caso del sistema convencional, lo que indica la importancia del volumen de la celda al utilizar sistemas capilares. Como la velocidad lineal (u) se mantuvo constante para ambos sistemas (convencional y capilar), esta mayor dependencia con el volumen de celda tiene que estar sin duda relacionada con el menor caudal (q) en el sistema capilar, que condiciona un mayor tiempo de residencia dentro de la celda y, por ende, una varianza mayor. Cuando se tiene en cuenta la regresión de la varianza versus el largo del reactor (L), la pendiente para el sistema capilar es la mitad que para el convencional, lo que significa una menor varianza y que la muestra se “estira” menos en los sistemas capilares. Finalmente, en el caso de la inyección, la contribución a la varianza total es más importante en el sistema convencional que en el capilar. Esto puede deberse a que en los dos casos se realiza una inyección ‘en tiempo’, que, como se ya se ha dicho, está influenciada por el tipo de transporte, con lo cual la dispersión es menor a medida que se reduce el radio del conducto utilizado. Por último, la varianza total del sistema capilar es un 75% de la del sistema convencional, lo que produce un aumento significativo en la

altura del pico (disminuyendo el límite de detección) y un angostamiento del ancho del pico (aumentando la frecuencia de análisis).

Otra idea a explorar como resultado del análisis de regresión es la expresión de la varianza total del sistema. Ésta, suponiendo las dependencias lineales que usan los autores, puede escribirse como:

$$\sigma_{pico}^2 = k_1 \cdot L + k_2 \cdot S_V + k_3 \cdot V_{celda}$$

Ecuación 2-34

donde cada término representa la varianza de cada componente de la Ecuación 2-30. Los valores de cada constante (Tabla 2-3) son las pendientes de las regresiones y las unidades deben ser coherentes con las utilizadas al momento de ajustar los datos.

	<i>Sistema capilar</i>	<i>Sistema convencional</i>
$k_1 / s^2 \text{ cm}^{-1}$	0.60	1.39
$k_2 / s^2 \mu\text{l}^{-1}$	6.39	8.39
$k_3 / s^2 \mu\text{l}^{-1}$	80.9	23.1

Tabla 2-3: Constantes de contribución de la inyección, transporte y detección a la varianza total para diferentes sistemas.

Esta ecuación permite entonces evaluar la varianza que se obtendrá al modificar algunas de las variables operacionales del sistema, o mejor, si se deriva esta ecuación respecto de cada variable seleccionada, el sistema será optimizado. Respecto de la varianza debida a la inyección cabe aclarar aquí que no es posible minimizarla, ya que para ello es necesario disminuir el volumen de inyección, hecho que afecta a la altura de la señal si no se reduce concordantemente el volumen de la celda.

Lamentablemente no es posible estimar el error en la Ecuación 2-34, ya que los autores no informan los errores de la regresión para las pendientes (sí lo hacen para las ordenadas al origen). Sin embargo, como los coeficientes de correlación presentados son muy cercanos a 1, es de esperar que esta ecuación sea válida para el ámbito de valores explorados de cada variable: L (50-400 cm), S_V (0.72-1.25 μl), V_{celda} (0.325-1.14 μl).

Habiendo considerado las distintas contribuciones, excepto la debida al transporte, se avanzará en la descripción de los diferentes modelos de dispersión de una sustancia inyectada en un *carrier* que fluye por un tubo cilíndrico de diámetro pequeño.

Modelos para la dispersión debida al transporte

Quizás no sea necesario aclarar las razones por las cuales se generan modelos para explicar un determinado comportamiento, puesto que el fin de la ciencia misma es predictivo. Desde el punto de vista analítico, a la hora de diseñar y optimizar una técnica, es necesario saber cómo influyen las distintas variables operacionales en la *performance* de la misma. Existen otras posibilidades basadas en la simulación por computadoras, como se discutirá en breve. Sin duda, como en toda investigación científica, la idea es generar modelos sobre el mecanismo de la dispersión debida al transporte de la muestra en sistemas FIA, basados en la teoría existente.

Cuando se lleva a cabo la optimización de un sistema, ésta puede realizarse en forma fenomenológica, es decir, observando cómo influye en la respuesta obtenida el cambio en el valor de una variable y encontrar el valor en que cada variable genera una respuesta óptima. Sin embargo, para sistemas en flujo, donde las variables no son necesariamente independientes, esta metodología no es útil. Consecuentemente, se buscan métodos de optimización más robustos, como ser el simplex o el diseño Factorial, entre otros, que ya encontraron aplicación en el campo del FIA¹⁰⁵⁻¹⁰⁹.

No obstante, a fin de encontrar correlaciones con las variables del sistema, se han generado distintos tipos de modelos con sus respectivas ecuaciones. El propósito de esta sección es brindar una visión global de los mismos y de sus ámbitos de aplicación, así como una evaluación de las ventajas y desventajas mas sobresalientes. Se recomienda al lector interesado recurrir a las revisiones sobre el tema^{110, 111}.

Modelos descriptivos, o Cajas negras

Los modelos descriptivos pueden representar los resultados experimentales, pero no por ello, brindar un entendimiento de los mecanismos físicos y químicos que dieron origen a dichos resultados. Estos modelos ven al sistema como una caja negra, estudiando de diversas formas la relación entre la señal de salida con los parámetros de entrada.

El autor quiere aclarar que en el campo de la ingeniería química, el modelo de tanques en serie (ver próxima sección) es considerado un modelo determinístico de la dispersión (se aproxima a los procesos que pueden ocurrir en los reactores de las dimensiones utilizadas en ese campo). En el caso del estudio en el campo de la dispersión en FIA, el modelo refleja muy poco del proceso en sí. Sin embargo, como Růžicka y Hansen¹³ formularon

una serie de reglas prácticas para optimizar un sistema en flujo basándose en este modelo, se optó por incluirlo dentro de los modelos determinísticos tal como lo hace la ingeniería química.

El perfil del pico FIA puede ser descripto por una ecuación general, conocida como la curva- C^2 :

$$C = \frac{1}{2\pi D_N} \cdot e^{\left[-\left(\frac{1-t}{t_R} \right)^2 \frac{1}{4D_N} \right]}$$

Ecuación 2-35

donde C es la concentración en la celda, D_N se conoce como el número de dispersión (ver sección de números adimensionales), t el tiempo transcurrido, t_R el tiempo medio de residencia. Ésta es una función Gaussiana modificada.

Por otro lado, varios autores han descripto al pico FIA como un pico Gaussiano modificado por una exponencial. Este modelo, claramente convolutivo, recibe el nombre general de EMG (*exponential modified Gaussian*) y fue descripto en primera instancia por Foley y Dorsey⁸⁵ y aplicado a una gran variedad de sistemas FIA¹¹².

Si bien estos modelos no describen los procesos dispersivos, pueden estimar los parámetros del pico obtenido, que son necesarios a la hora de evaluar y comparar entre diferentes sistemas. En realidad, estos parámetros son conocidos como momentos estadísticos y han ganado importancia a partir de los trabajos de Ramsing *et al.*¹¹³ y Reijn *et al.*¹¹⁴, ya que pueden ser evaluados para cualquier perfil como se verá seguidamente.

Para una señal genérica, como la de la Figura 2-12 (altura de la señal (h) en función del tiempo), los momentos estadísticos están definidos como se indicará a continuación. Nótese que en este tipo de análisis, la señal no es más que una función que varía con el tiempo con una cierta distribución.

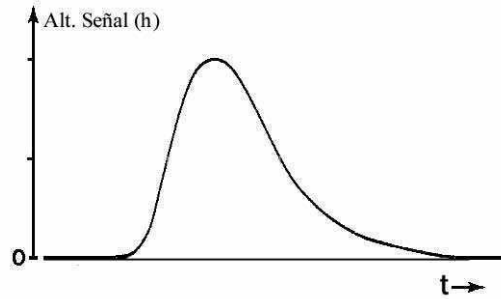


Figura 2-12: Señal transiente genérica

Momento de Orden 0: si los datos no están normalizados, este momento estadístico es simplemente el área subtendida debajo del pico y está relacionado con la cantidad de sustancia inyectada. En el caso de que la sustancia sea un producto de reacción, es proporcional a la cantidad de producto formado.

$$M_o = \int_0^{\infty} h(t) \cdot dt$$

Ecuación 2-36

Momento de Orden 1: primer momento central. Es el centroide o centro de gravedad de la distribución que, sólo en el caso de picos Gaussianos, corresponde al máximo de aparición.

$$M_1 = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot h(t) \cdot dt}{M_o}$$

Ecuación 2-37

Momento de Orden 2: Varianza: cuando se lo mide comparado con el primer momento, es una medida del ancho del pico.

$$M_2 = \frac{\int_0^{\infty} (t - M_1)^2 \cdot h(t) \cdot dt}{M_o}$$

Ecuación 2-38

Momentos de Orden n: momentos centrales superiores.

$$M_n = \frac{\int_0^{\infty} (t - M_1)^n \cdot h(t) \cdot dt}{M_0}$$

Ecuación 2-39

El tercer momento mide la magnitud y la dirección de la asimetría del pico, mientras que el cuarto momento mide cuán achatado está dicho pico, ambos respecto de uno Gaussiano.

Las utilización de ecuaciones de regresión, ampliamente aplicadas en FIA, es el tema general de esta sección. Utilizando regresión múltiple a través del método de cuadrados mínimos, se encuentran informadas en la literatura las dependencias del coeficiente de dispersión D , del ancho del pico, del tiempo de aparición, etc. con las diferentes variables del sistema FIA¹¹⁰. La validez de estas ecuaciones se restringe a los sistemas para los cuales fueron extraídas, ya que la influencia que tienen las diferentes características del inyector, de las conexiones y del sistema de detección en las respuestas obtenidas imposibilitan su extensión a otros sistemas⁶⁸.

Recientemente se han aplicado los modelos de aprendizaje artificial basados en redes neuronales para el modelado de sistemas en flujo¹¹⁵. El método se basa en generar una red de unidades de procesamiento (neuronas) interconectadas. Cada neurona recibe un cierto número de señales de entrada y, en base a qué peso relativo se le asigne a estas señales, cada neurona emite su señal de salida. Para obtener el peso relativo de cada señal, se utiliza un *set* de experimentos en el que se habla de “aprendizaje” de las neuronas. Luego, este sistema puede ser utilizado con fines predictivos, aumentando esta capacidad de predicción con el número de neuronas. Obviamente, existe un límite impuesto al aumento indiscriminado del número de neuronas, ya que también se aumenta la capacidad de aprender “ruido”. Quizás la mayor desventaja de este método es su requerimiento computacional.

Modelos determinísticos.

Un modelo determinístico es aquél en el cual el comportamiento global de un sistema es seguido a través de relaciones numéricas entre parámetros a los cuales se les asigna valores acordes a las condiciones de contorno impuestas para dicho sistema. Las variables pueden tener una dada distribución o tomar valores discretos. En la mayoría de los modelos planteados se considera que la dispersión ocurre solamente en el reactor. En cuanto al

modo de simular una inyección, los modelos más sencillos recurren a una inyección tipo “delta”, esto es, el reemplazo de una sección transversal de fluido de superficie igual al radio del tubo y de largo mucho menor al largo total del *manifold*. Esta simplificación facilita a su vez las resoluciones matemáticas. Otras aproximaciones como la descrita por Vanderslice *et al.*¹⁵, imagina la inyección como formada por dos saltos escalonados en concentración en los límites de la zona de la muestra, es decir, como un salto en la cabeza y otro en la cola, simulando una inyección tipo *slug*. Dicha aproximación también fue utilizada por Painton y Mottola en un trabajo posterior⁷⁷. Si bien esta última aproximación conlleva a una situación más real, las soluciones matemáticas se complican, duplicándose en general, el tiempo de cálculo si se lo compara con inyecciones delta. Kolev propuso modificaciones a las soluciones matemáticas obtenidas por Vanderslice *et al.* y Painton *et al.* reduciéndolas a entradas deltas o escalonadas en lugar de inyecciones en *slug* o tiempo, logrando así reducir sensiblemente el tiempo de integración.

Modelos dispersivos

Estos modelos tienen en cuenta las variaciones del comportamiento del sistema en cada región del mismo, considerando la contribución convectiva y difusiva en función de las condiciones de contorno del sistema. Se basan en la ecuación difusión-convección con sus respectivos coeficientes difusionales o bien, en modificaciones fenomenológicas a las mismas.

El modelo dispersivo general en tubos con simetría cilíndrica, se indica a través de la ecuación diferencial que marca el cambio de la concentración de la sustancia en función del tiempo a lo largo del sistema:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u(r) \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot D_r \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_L \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \right) + s$$

Ecuación 2-40

donde $u(r)$ es el perfil de velocidades en el tubo, D_L el coeficiente de dispersión axial (que es función de r), D_r el coeficiente de dispersión radial (que es función de r) y s la contribución cinética debido a la aparición o consumo de especies en presencia de una reacción química.

Sólo dos simplificaciones a este modelo fueron utilizadas en el campo del FIA: el modelo de dispersión uniforme y el modelo de flujo tapón disperso axialmente. En el primero se

supone: (a) un perfil de velocidades parabólico; (b) que los coeficientes fenomenológicos de dispersión axial (D_L) y radial (D_r) son iguales entre sí e iguales al coeficiente de difusión de la sustancia (D_m). El segundo modelo considera un perfil de velocidades uniforme y, por ende, asume que la difusión sólo es posible en dirección axial. En las próximas 2 secciones se presentarán las generalidades de estos modelos, realizándose luego una discusión crítica respecto de su utilidad cuando son aplicados a la dispersión de una sustancia en tubos rectos. Posteriormente se analizarán su aplicación a tubos en forma de *coil* y brevemente, a reactores empacados.

Modelo de dispersión uniforme

Partiendo de la ecuación general de convección-difusión (Ecuación 2-40), este modelo tiene en cuenta el perfil real de velocidades dentro del conducto que depende, sin duda, del tipo de geometría del *manifold*. Como se mencionó anteriormente, la gran mayoría de los sistemas FIA está compuesta por tubos cilíndricos rectos, enrollados, anudados o columnas empacadas y una celda de medición. Luego, dependiendo del tipo de *manifold*, serán diferentes el perfil de velocidades y la forma que tome la resolución de la ecuación convectiva difusiva.

Este modelo supone que los coeficientes de dispersión axial y radial son constantes a lo largo del sistema, e iguales (o proporcionales) al coeficiente de difusión molecular. De esta forma la Ecuación 2-40 puede escribirse como:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u(r) \cdot \frac{\partial C}{\partial z} + s$$

Ecuación 2-41

Esta ecuación puede simplificarse dependiendo de las características del *manifold* y los parámetros del sistema. A continuación se analizarán las diferentes soluciones propuestas.

Tal como se dijo antes, en las condiciones generalmente utilizadas en FIA, el patrón de flujo dentro de los conductos es laminar ($Re < 2300$). El perfil de velocidades para tubos rectos es parabólico y es conocido como flujo de Poiseuille-Hagen (ver Ecuación 2-12). En este caso particular, la Ecuación 2-41 puede describirse de la siguiente forma

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_m \left(\frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} + \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right) - 2\bar{u} \left(1 - \frac{r^2}{a^2} \right) \frac{\partial C}{\partial z} + s$$

Ecuación 2-42

donde \bar{u} es la velocidad media del fluido y a el radio del tubo utilizado.

Modelo de flujo tapón disperso axialmente

En este caso se supone que el perfil de velocidades es uniforme; por ende no hay variación radial de velocidades.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_r}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C}{\partial r} \right) + D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - u \frac{\partial C}{\partial z} + s$$

Ecuación 2-43

donde u es independiente de r e igual a la velocidad media del fluido (\bar{u}). Como consecuencia de esta suposición, no se crearía ningún gradiente de concentraciones en dirección radial y el término que toma en cuenta la difusión en este sentido es lógicamente despreciable. Esto conlleva al modelo conocido como flujo tapón disperso axialmente

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \bar{u} \frac{\partial C}{\partial z} + s$$

Ecuación 2-44

Otra forma de escribir la Ecuación 2-44 es:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\bar{u}}{L} \cdot \left(\frac{\partial C}{\partial z'} \right) = \frac{D_m}{L^2} \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial z'^2} \right)$$

Ecuación 2-45

donde z' es la expresión de la distancia en forma reducida y adimensional, $z' = z \cdot L^{-1}$.

Si se considera una inyección delta, paredes impermeables y un tubo de dimensiones infinitas, la varianza para el perfil de concentración a un tiempo t y a una cierta distancia L del origen es:

$$\sigma_t^2 = \frac{2 \cdot D_L \cdot L}{\bar{u}^3}$$

Ecuación 2-46

Si bien este modelo se utilizó en el campo de la ingeniería química, de la cromatografía y aún en el modelado de sistemas FIA, su aplicación es sólo válida en aquellos sistemas donde el patrón de flujo no genera un gradiente radial de concentraciones. Justamente no es el caso del FIA, donde el perfil parabólico de velocidades genera un gradiente radial no despreciable.

Discusión de los modelos

Tubos rectos

La base teórica de los modelos dispersivos fue formulada por Taylor^{14, 72}, quien consideró que el proceso dispersivo está controlado por difusión y que la difusión axial es despreciable. La resolución de las ecuaciones diferenciales planteada en los modelos dispersivos descriptos más arriba, se basa en poder resolver la contribución relativa de la convección y la difusión. Para esto, se debe recurrir a los números adimensionales mencionados anteriormente, en especial el de Fourier (τ) y el Peclet radial (Pe_r), dado que miden la contribución de estos procesos en la escala temporal y radial, respectivamente. La Figura 2-13¹¹ muestra en una representación de Pe_r vs. τ , las soluciones formales a la ecuación convectiva-difusiva (Ecuación 2-41):

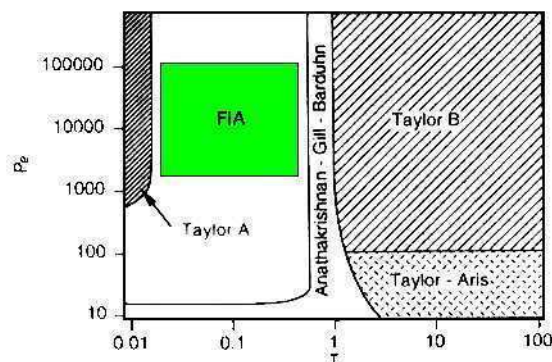


Figura 2-13: Dominio de las soluciones para la ecuación convectiva-difusiva en función de τ y Pe_r

Como se ve, en las condiciones de contorno de los sistemas FIA convencionales no existen tales soluciones a la ecuación general. Sin embargo, no son pocos los autores que intentaron dar soluciones para las distintas zonas del espectro de condiciones de τ y Pe_r , las que se discutirán a continuación.

La Figura 2-13 muestra que hay sólo una zona mas o menos definida en términos de Pe_r y el τ donde “viven” los sistemas FIA convencionales. De todas las soluciones propuestas a

la Ecuación 2-42, sólo unas pocas tienen validez en la zona de interés del FIA¹¹⁰ y pueden ser resumidas en la siguiente tabla:

τ	Referencia
< 0.01	Taylor ^{14, 72}
0.01 – 0.1	Lighthill ¹¹⁶
0.1 – 0.6	Soluciones numéricas
0.6 – 0.8	Modelo de pulso axialmente disperso ¹¹⁰
> 0.8	Taylor ^{14, 72}

Tabla 2-4: Rango de validez de las distintas soluciones a la Ecuación 2-42 en función del τ

Muchos autores propusieron soluciones exactas de la ecuación difusiva-convectiva en forma de series numéricas válidas para diferentes valores de Pe_r y τ . Una enumeración de las mismas puede ser encontrada en la literatura¹¹⁰. Entre ellas cabe señalar las propuestas por Gill y Ananthakrishnan^{75, 117}, quienes resolvieron dicha ecuación en términos de la concentración media en una sección perpendicular del tubo para inyecciones tipo delta y *slug*.

Para valores Pe_r mayores a 1000, típicos en las condiciones de contorno usuales del FIA, la difusión axial puede ser despreciada. Esto provoca que muchas de las aproximaciones numéricas realizadas desprecien el término correspondiente a la difusión axial para simplificar los tiempos de cálculo. En base a esto, la zona de validez de las distintas soluciones puede ser expresada simplemente en términos de τ , como se ha mostrado en la Tabla 2-4.

En aquellas condiciones en que los cambios de concentración ocurren rápidamente debido al transporte convectivo, la difusión molecular puede ser despreciada (*i.e.*, tubos de pequeña longitud, flujos altos, bajos valores de τ) y la solución no tiene mayores complicaciones^{14, 52, 53, 118}. En términos de la Ecuación 2-40 esta condición es válida cuando todos los términos difusionales del lado derecho de la ecuación son despreciables frente al término convectivo del lado izquierdo. Análogamente, puede decirse que los tiempos difusionales radiales ($a^2 \cdot D_m^{-1}$) y axiales ($L^2 \cdot D_m^{-1}$) son grandes comparados con el tiempo convectivo característico ($L \cdot u^{-1}$), o que la distancia característica de difusión ($(D_m \cdot \tau)^{0.5}$) es mucho menor que L y a .

En el otro extremo, cuando el proceso dispersivo esta gobernado por el transporte difusivo (altos valores de τ , y bajos valores de Pe_r), la relajación radial ocurre en una escala de tiempo menor que el transporte convectivo, pero la difusión axial sigue siendo despreciable ($t \gg a^2 \cdot D_m^{-1}$). En este caso las soluciones fueron propuestas por Taylor¹⁴. Aris¹¹⁹ extendió la teoría de Taylor en situaciones donde la difusión axial debe ser tomada en cuenta. Estas consideraciones teóricas dieron base al modelo de flujo tapón axialmente disperso, descrito anteriormente por la Ecuación 2-44.

El tiempo característico a partir del cual la difusión comienza a ser apreciable fue definido anteriormente (Ecuación 2-13) y en la Tabla 2-2 se mostraron los valores típicos para las condiciones de contorno FIA. En las condiciones de contorno de Taylor, el gradiente radial de concentraciones se homogeniza, dependiendo la variación de concentración en función del tiempo del gradiente axial de concentraciones. Fenomenológicamente, la ecuación de transporte de masa a la que arriba Taylor depende de una constante por un gradiente axial similar al de la Ecuación 2-3. Esta constante es definida como el coeficiente de dispersión axial (D_L) y su expresión matemática es:

$$D_L = \frac{a^2 \cdot u^2}{48 \cdot D_m}$$

Ecuación 2-47

Aris¹¹⁹ modificó esta expresión para el caso en que la difusión axial no sea despreciable (t es del orden de $D_m \cdot \bar{u}^2$) sumándole a la Ecuación 2-47 un término adicional, pero suponiendo además que cualquier gradiente en la concentración radial es despreciable frente a la concentración media.

$$D_L = \frac{a^2 \cdot u^2}{48 \cdot D_m} + D_m = D_m \cdot \left(1 + \frac{Pe_r}{48} \right)$$

Ecuación 2-48

Para los sistemas FIA convencionales D_m es mucho menor que el coeficiente de dispersión axial descrito por Taylor. Otras expresiones para D_L fueron deducidas en términos de τ de la forma:

$$D_L = k_1 \cdot \left(\frac{a^2 \cdot \bar{u}^2}{48 \cdot D_m} \right) \cdot \tau^{k_2}$$

Ecuación 2-49

donde k_1 varía entre 1.314 y 1.344 y k_2 entre 0.455 y 0.55¹¹⁰. Estos parámetros de ajuste no tienen un significado físico en particular.

El cálculo de la varianza para el perfil de concentración a un tiempo t y a una distancia L del punto de inyección puede estimarse substituyendo los valores de D_L presentados en la Ecuación 2-46. Esta varianza representa la contribución del transporte en la varianza global. El punto aquí es que, como señala van der Linden¹⁶, no existe relación directa entre D_L los parámetros geométricos y operacionales del sistema en flujo, más allá de las encontradas para los modelos planteados aquí. La determinación de este parámetro en forma experimental no es tarea sencilla porque depende de todas las variables del sistema que influyen en contribución relativa de la difusión y de la convección a la dispersión.

La importancia de la difusión en la dispersión puede manifestarse cuando se evalúa la concentración media obtenida considerando o no el aporte difusivo. Por ejemplo, teniendo en cuenta los resultados presentados por Taylor, la máxima concentración en una porción transversal de fluido de una sustancia que viaja una distancia de 2 m a lo largo de un tubo de 0.05 cm de diámetro, es 30 veces mayor a lo que se predice teniendo en cuenta sólo el aporte convectivo.

La Figura 2-13 es de utilidad para mostrar la influencia de los distintos procesos en la resolución de la ecuación convectiva-difusiva. Este tipo de información también puede ser representada en términos de las dimensiones del sistema en flujo (largo y radio de los tubos utilizados), versus el Peclet radial (Figura 2-14). Este gráfico tiene la ventaja de presentar todo el espectro de soluciones en términos de los procesos principales en el transporte de masa.

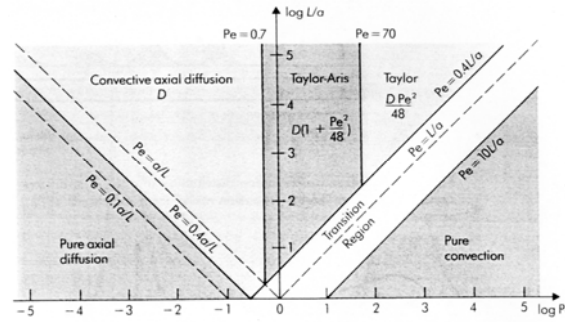


Figura 2-14: Zonas de validez de diversas soluciones a la ecuación-difusiva convectiva⁴⁹

En la Figura 2-13, la dependencia temporal de las diversas soluciones se visualiza como una trayectoria paralela al eje de tiempos (eje x), en donde la inyección de la muestra se representa en $\tau = 0$. En cambio en esta nueva versión, el eje temporal viene dado por L que es la longitud de tubo recorrida, es decir que en este caso, la trayectoria temporal es perpendicular al eje x . Las distinciones entre las distintas zonas fueron realizadas considerando que la condición de predominio de un proceso sobre otro está dada por una relación 10:1. En dicha Figura, en las zonas en que es aplicable el modelo de flujo tapón axialmente disperso se indica el valor de D_L . Las condiciones de contorno del FIA se limitan al lado derecho de esta Figura ($\log Pe_r > 0$) y, en la mayoría de los casos, a la zona de transición ($Pe \approx L/a$, $\log(L/a) \approx 2-3$). Sólo para tiempos muy cortos (velocidad lineal alta y corta distancia L recorrida) se puede aplicar la solución convectiva de Taylor

Una desventaja de los modelos que surgen a partir de la teoría desarrollada por Taylor es que no se tiene en cuenta el tamaño de la muestra, que es un parámetro analítico de importancia en la forma del pico. Por otro lado, sean las soluciones analíticas a la ecuación difusiva-convectiva^{14, 72}, Aris^{119, 120}, Ananthakrishnan^{75, 117} y Bates^{121, 122} tanto exactas como aproximadas, ninguna se aplica a las condiciones de flujo comúnmente usadas en FIA¹¹¹. Claro ejemplo de esto es que todas las aproximaciones mencionadas predicen un crecimiento monótono del ancho del pico a media altura con la velocidad de flujo (q), mientras que la experiencia muestra que para $q \geq 0.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, se llega a un *plateau*.

Desde el punto de vista de la mecánica de fluidos, el problema de dispersión en sistemas donde viaja un fluido incompresible en cualquier tipo de conducto, consiste en resolver las ecuaciones de transferencia de masa teniendo en cuenta tanto el transporte convectivo como el difusivo. Esto que parece sencillo, es muy complicado de llevar a cabo, máxime en sistemas donde se desarrollan flujos secundarios al flujo principal (*v.g.*, reactores en *coil*).

Basándose en soluciones numéricas de la ecuación difusiva-convectiva, Vanderslice *et al.*¹⁵, llegaron a las siguientes conclusiones: el tiempo de aparición reducido (τ_d) es similar a la distancia reducida del reactor; la dispersión (ancho de pico a media altura) es proporcional a $(L/q)^{0.64}$ y disminuye al aumentar el coeficiente de difusión; dicha dispersión depende de D_m , a , L , q y un factor experimental f que se incluye para demostrar la dependencia de t_a y Δt_b con la concentración y la sensibilidad del detector; los picos simétricos son esperables para distancias reducidas de reactor > 0.3 , mientras que los picos con hombros son esperables para valores de τ comprendidos entre 0.004 y 0.3; los picos “clásicos” (definidos por la mayor contribución de la convección) son obtenidos para valores de τ menores a 0.004; los hombros que se pueden llegar a producir en ciertos picos son suavizados por pulsaciones en el flujo o cambios en el diámetro interno del tubo; el ancho del pico es independiente del tamaño del *loop* cuando l es menor que el 20% de L .

Sin embargo, este trabajo merece ciertos comentarios. En primer lugar, aunque los autores manifiestan la deformación del bolo de muestra, las condiciones de contorno utilizadas para la resolución numérica establece que:

$$\frac{\partial C}{\partial r} \left(\frac{r=0}{r=a}; \forall t, \forall x \right) = 0$$

Ecuación 2-50

Esto indica que no existe gradiente radial en una rodaja diferencial del fluido. Por otro lado, graficando el cociente $\frac{\tau_a(X_1)}{X_1} = \frac{u_{max} \cdot t}{L}$ (que según los cálculos de los autores es próximo

a la unidad para el rango de dimensiones reducidas de reactor exploradas (X_1)) se obtiene:

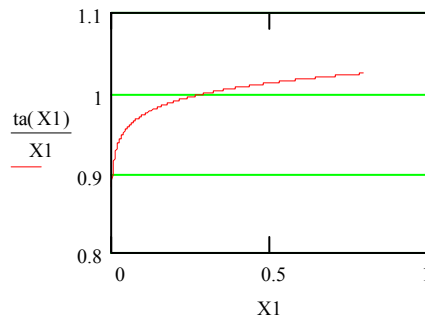


Gráfico 2-1: Verificación de las condiciones supuestas por Vanderslice *et al.*¹⁵

donde se ve claramente que el valor unitario es obtenido únicamente para $X_1 @ 0.3066$. Cabe señalar que un cociente igual a la unidad significa que la contribución de la difusión

axial es despreciable. Por ende, las aseveraciones son discrepantes, dado que no se podrían esperar valores menores a la unidad en condiciones en que el transporte de masa sea esencialmente convectivo ($X_f < 1$). Es posible que la causa de estas discrepancias se deba a la condición de contorno remarcada en el párrafo anterior.

En resumen, las soluciones de Vanderslice *et al.* se aplican en condiciones de estricto flujo laminar, en el rango de dimensiones reducidas del *manifold* descritas con anterioridad. Sin embargo, las restricciones que a continuación se detallan parecen ser las más objetables: los tubos deben ser rectos y la sensibilidad del detector debe ajustarse de tal manera que las alturas de los picos obtenidos sean similares. Para ello es necesario incluir el factor de ajuste experimental f , hecho que produce ciertas falencias en la capacidad predictiva. Este factor depende de las concentraciones y de la sensibilidad del detector y termina siendo dependiente de la geometría y longitud del *manifold*, así como de la velocidad de flujo⁹⁹. De esta manera se modifica la dependencia entre el tiempo de aparición y la dispersión estimada con las variables operacionales del sistema, obteniéndose resultados dispares.

Otra aproximación distinta a la de Vanderslice *et al.* fue utilizada para verificar y correlacionar el tiempo de aparición, el tiempo de residencia y los estimadores de la dispersión, con los parámetros del sistema. Gómez-Nieto *et al.*⁹⁹ y Kempster *et al.*¹⁰⁰ utilizan análisis por regresión múltiple, para lo que efectuaron estudios trabajando con detectores espectrofotométricos los primeros y con plasma óptico (ICP-OES) los segundos. Dadas las diferentes condiciones experimentales utilizadas por estos autores (flujos, largo y radio de tuberías, volúmenes muertos de las celdas, etc), se encontraron diferentes correlaciones. Esto demuestra la necesidad de evaluar cada componente del sistema FIA por separado para luego poder predecir la respuesta a obtener. Ninguno de estos trabajos proporciona información *a priori* para la optimización de un sistema.

Basado en el modelo de flujo disperso axialmente, Kolev y Pungor aportaron distintas soluciones al problema de poder predecir el tiempo medio de residencia y la varianza de la curva RTD, para inyecciones tipo delta e inyecciones rectangulares, en varias publicaciones sucesivas¹²³⁻¹³⁰. A su vez, concibieron al sistema FIA como compuesto por diferentes secciones: inyector (incluido los componentes que lo preceden), los conductos entre el inyector y el detector y el sistema de detección (incluidos los componentes que lo suceden). Cada sección está caracterizada por diferentes diámetros y la dispersión de una sustancia en cada uno de estos módulos puede ser descripta por este modelo.

Mostraron¹³¹ que sólo para números Peclet axiales ($\bar{u} \cdot L \cdot D^{-1}$) menores que 0.01 (flujos muy bajos y tubos cortos, condiciones poco usuales en FIA) existía una mezcla reversa importante (*back-mix flow*, el flujo difusivo axial hacia atrás es significativo). Pero las regiones de interés para la mayoría de los sistemas FIA convencionales son otras: $Pe_r \geq 1000$, $0.002 \leq \tau \leq 0.8$ ¹⁵. En estos casos los efectos de la difusión molecular axial son relativamente pequeños, pero la difusión radial es importante, aumentando su importancia con τ .

Utilizando una matemática compleja, estos autores resolvieron la ecuación diferencial (Ecuación 2-44) en el espacio de Laplace, dada su similitud con una ecuación diferencial en coordenadas esféricas. De esta forma se puede obtener el tiempo medio, el ancho del pico y una evaluación del Peclet de cada componente suponiendo que pudieran describirse a través de este modelo. Entre las suposiciones realizadas, las más importantes de recalcar son: la independencia del coeficiente de dispersión axial y del coeficiente de difusión molecular con la concentración y la consideración de que tanto la inyección con jeringa como con válvula, son “ideales” (ver Capítulo 1).

La posibilidad de predecir los números de Peclet asociados a los distintos componentes del sistema, a partir de los modelos es interesante. Sin embargo, para el caso de válvulas, los valores predichos son sistemáticamente más chicos que los experimentales, concluyéndose que éstas no se pueden asimilar a conductos lineales de diámetro constante.

Otra conclusión de estos trabajos está relacionada con la distancia crítica de las secciones previas al inyector y posteriores al detector y su influencia en el proceso dispersivo. Esta influencia es menor cuanto menor es el efecto de mezcla reversa, que, como se dijo, es despreciable en las condiciones usuales del FIA. También se enfatiza la necesidad de incluir todos los componentes del sistema en los modelos dado que, por ejemplo, la influencia del inyector se incrementa al incrementarse el Peclet de los demás componentes.

Andreev y Khidekel¹³² estudiaron la ecuación difusiva-convectiva, pero en vez de resolver el gradiente de concentración en función de las coordenadas espaciales y temporales, aplicaron el análisis de los momentos descrito en la sección de modelos descriptivos. De esta forma, no se interesaron en conocer la función distribución de concentraciones, pero sí en los parámetros de esta distribución, es decir, la cantidad de sustancia o producto (momento de orden 0), el centro de masa (momento de orden 1) y la dispersión de la función distribución de concentraciones. Para esto, integraron la Ecuación 2-40 teniendo

en cuenta una inyección delta en un sistema FIA de tubo recto (en donde ocurría una reacción química de primer orden). El caso de ausencia de reacción química no fue estudiado en detalle. Se puede extraer del trabajo que la varianza para una muestra que no reacciona puede escribirse como:

$$\sigma^2(t) = D_m \left(2 + \frac{Pe^2}{96} \right) t - \frac{(a \cdot Pe)^2}{1440} + const$$

Ecuación 2-51

La expresión de la constante es complicada y su dependencia con las distintas variables operacionales no es sencilla de elucidar.

Tubos en *coil*

Aunque *coil* no es una palabra del idioma español, se la utiliza ampliamente para describir formas espaciales helicoidales. El comportamiento de un fluido que se mueve en un tubo en forma de *coil* es diferente a cuando éste fluye en un tubo recto. Las implicancias analíticas de este comportamiento han sido descritas por primera vez por Hofmann y Halasz⁵⁴.

Estos autores informaron una disminución en la altura del plato teórico cuando se utilizan tubos en *coil* en vez de tubos rectos. El fenómeno ha sido ampliamente estudiado^{11, 13, 110} y se atribuye a que la curvatura de cualquier tubo por donde circula un fluido, genera otro flujo perpendicular a la dirección de flujo principal, conocido como flujo secundario. Este flujo perpendicular favorece el transporte de masa en dirección radial y su aplicación al FIA y a la cromatografía ha mostrado ser una alternativa interesante para reducir la dispersión. Al igual que en los tubos rectos, la velocidad axial es mayor en el centro del tubo en *coil*, pero allí es donde las fuerzas son mayores y hacen tender el fluido hacia la pared, mejorando así la mezcla radial.

Tijssen ha dedicado una serie de publicaciones a comparar la *performance* de tubos en forma de *coil* con la de tubos rectos en términos del ancho del pico obtenido (relacionado con la frecuencia analítica) y de la velocidad de flujo. Intuitivamente, se puede predecir que la fuerzas centrífugas actuantes dependerán en gran medida de la velocidad del flujo y del radio del *coil*. Es de esperar entonces, que a bajas velocidades de flujo, el patrón del flujo de un reactor en forma de *coil* no presente diferencias significativas con el de uno recto. A grandes velocidades de flujo los elementos de fluido que se mueven mas rápido tienden a

estar localizados más cerca de la pared exterior del *coil* abandonándose de esta forma el perfil parabólico de velocidades¹¹.

En cuanto al patrón de flujo, la laminaridad se mantiene en reactores en *coil*, aún para Re donde los reactores rectos presentan flujo claramente turbulento. Para Srinivasan *et al.*¹³³, el cociente entre el número Reynolds crítico en donde el flujo se vuelve turbulento para un conducto en *coil* y el Reynolds crítico para lo propio en un tubo recto es $1 + 12 \lambda^{0.5}$, donde lambda (λ) es el cociente entre el radio del tubo (a) y el radio del *coil* (R_c):

$$\lambda = \frac{a}{R_c}$$

Ecuación 2-52

Por ejemplo para un radio de tubo típico (0.05 cm i.d.) y un radio de *coil* de 0.5 cm ($\lambda=0.1$), el Re_c en *coils* es aproximadamente 5 veces mas grande que en tubos rectos.

Golay¹³⁴ desarrolló una aproximación al estudio de los factores que promueven la formación de flujos secundarios en tubos curvados, los cuales disminuyen la altura del plato teórico. En su desarrollo, encuentra que el término que representa esta disminución de H es proporcional al flujo medio (q) a la cuarta. Dedujo que este efecto es despreciable en el caso de flujos relativamente bajos, valores en donde se obtiene la máxima separación en las aplicaciones cromatográficas. Analizando la ecuación deducida por este autor y utilizando los número adimensionales, se obtiene que:

$$\omega = 0.1 \cdot Sc \cdot Pe_r \cdot \lambda$$

Ecuación 2-53

donde ω representa un parámetro que influye en el valor del “coeficiente de difusión efectivo” (similar al coeficiente de dispersión radial, D_r). El efecto de los perfiles secundarios ganan importancia cuando este parámetro toma valores de 0.1 o mayores. Como $Sc \cdot \lambda$ toma valores del orden de 10^{-4} a 10^{-6} (considerando soluciones acuosas y los valores de λ utilizados en FIA), para que ω sea mayor a 0.1, el Pe_r debe ser mayor a 1000. Estas condiciones son típicas del FIA, con lo que se deduce que los efectos de estos flujos secundarios deben ser evidenciados en dicha técnica, lo que es consistente con las observaciones experimentales. Más aún, el rango de velocidades más bajas utilizadas en FIA se aproxima al límite de aplicabilidad ($\omega \approx 0.1$), lo que hace que la formación de perfiles secundarios no sea importante para los caudales mas bajos utilizados.

La Figura 2-15 muestra una comparación entre las experiencias de Tijssen con tubos en *coil* (curva *a*) y las de Ružička y Hansen con tubos rectos (curva *b*) para similares tiempos de residencia y diámetros de tubos. Las condiciones FIA utilizadas se encuentran en la siguiente tabla:

Parámetro FIA	Curva (a)	Curva (b)
$q / \text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	7.06	1.15
a / cm	0.0383	0.025
L / cm	300	125
λ	0.08 ($R_c = 0.5 \text{ cm}$)	Reactor recto

Tabla 2-5: Condiciones FIA utilizadas en las experiencias de Tijssen (a) y Ružička y Hansen (b)

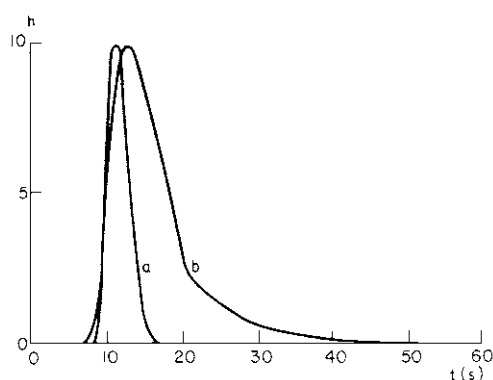


Figura 2-15: Comparación de señal utilizando un reactor en *coil* (a) y uno recto (b)

A simple vista, la obtención de picos con un perfil “a” es más atractiva que la de picos con perfil “b”, dado que para la misma altura (sensibilidad), se gana aproximadamente 3 veces en frecuencia analítica. Sin embargo el consumo de reactivo (suponiendo que éste sea el *carrier*) por muestra aumenta tres veces (obsérvese los valores de q empleados en la obtención de cada curva). De esta forma, aunque la varianza del pico “a” en tiempo disminuye notablemente, la varianza en volumen es mayor (cuando se la compara con la curva “b”).

Es importante aclarar que las diferencias mostradas en la Figura 2-15 no son sólo atribuibles a la mejora en el transporte producido en tubos en *coil* como indica Tijssen. La disminución de la contribución de la inyección utilizando una inyección parcial (en tiempo, ver Capítulo 1), reduce el ancho del pico en forma considerable como ya fue mostrado. Este tipo de inyección fue utilizado para la curva “a” en la Figura 2-15, pero no para la curva “b”. La mayor simetría del pico que presenta la primera curva se debe a esta mejora, ya que como se dijo, el *tailing* del pico FIA se debe, en parte, al estiramiento axial entre cola

y cabeza en la zona de inyección¹⁶. Otro factor a tener en cuenta es que, al ser mayor la velocidad lineal de flujo en el caso “a”, el tipo de flujo generado se acerca más a las condiciones de contorno utilizadas por Taylor. Estos factores parecerían ser más importantes, que las conexiones en el instrumento que tanto cuidara Tijssen.

En el caso de flujo por conductos tubulares helicoidales, Dean (citado en¹¹⁰) dedujo que una mejor caracterización del flujo dentro de estos tubos se puede realizar multiplicando el Re por la raíz cuadrada del factor lambda (λ) definido anteriormente. Este nuevo número adimensional se conoce como el número de Dean (De).

$$De = Re \cdot \sqrt{\lambda}$$

Ecuación 2-54

Trabajos posteriores mostraron¹³⁵ que una mejor caracterización se obtiene de multiplicar De^2 por el número de Schmidt (Sc), según:

$$De^2 Sc = \frac{4 \cdot L^2 \cdot a^2 \cdot \lambda}{u \cdot D_m} = \frac{\Delta p \cdot a^4 \cdot \lambda}{2u^2 \cdot \eta \cdot D_m \cdot t}$$

Ecuación 2-55

Existen varios trabajos dedicados a la caracterización del flujo y al comportamiento de la dispersión en tubos helicoidales¹¹⁰. Con el objeto de utilizar el modelo dispersivo uniforme, se realizaron algunos desarrollos del patrón de velocidades en función de la posición espacial, pero no en las condiciones de contorno del FIA. Una excepción es el modelo de Sørensen (citado en²), que simula el patrón espacial de velocidades. Según lo que aparece en la referencia, éste parece ajustar con la reducción del pico obtenida en función del De y demuestra que la región de aplicabilidad de los coeficientes de dispersión teóricos es limitada.

Kolev¹¹⁰ mostró además que todas las predicciones teóricas no ajustan con los datos experimentales. Por este motivo, al que se suma el hecho de los arduos requerimientos de cálculo computacional, se generaron diversas ecuaciones empíricas. La mayoría de estas aproximaciones buscaron una dependencia entre el coeficiente de dispersión y el producto $De^2 Sc$ (o funciones similares) y compararon este coeficiente con el obtenido para tubos rectos en condiciones válidas para la resolución de la ecuación diferencial de Taylor, pero como se expresó anteriormente, son distantes de las condiciones usuales en FIA.

Por ejemplo, Tijssen¹¹ utilizó una ecuación similar a la desarrollada por van Deemter para la caracterización de la dispersión en cromatografía. Esta ecuación relaciona la altura de un plato teórico con la velocidad de flujo en ausencia de retención:

$$H = \frac{2 \cdot D_m}{u} + \frac{2 \cdot \kappa \cdot a^2 \cdot u}{D_r};$$

Ecuación 2-56

donde κ es un factor que representa el perfil de velocidades, H está relacionado a su vez con los parámetros de un pico con perfil Gaussiano (de ancho igual a $6\sigma_t$) que aparece a un tiempo t a través de la siguiente ecuación:

$$H = \frac{L \cdot \sigma_t^2}{t^2}$$

Ecuación 2-57

Consecuentemente, una menor altura del plato teórico produce una disminución del ancho del pico. De esta forma un análisis de la ecuación anterior permite evaluar cómo depende el ancho del pico de las variables operacionales del sistema.

En lo referente a la Ecuación 2-56, el primer término representa la difusión axial, mientras que el segundo es la resultante del ensanchamiento producido por un transporte convectivo no homogéneo (debido al perfil de velocidades representado por κ (Tabla 2-6)), que es contrarrestado por la reposición radial de masa. Dados los órdenes de magnitud de D_m (10^{-5} - 10^{-6} cm²s⁻²) y de u (1-100 cm s⁻¹) en FIA, el primer término es en general despreciable. La reposición radial de masa está gobernada por D_r , que representa al coeficiente radial de dispersión y tiene en cuenta al coeficiente de difusión de la sustancia en cuestión y el patrón de flujo secundario, a su vez dependiente de la velocidad de flujo y de la geometría del tubo. La siguiente tabla resume los valores de las diferentes constantes para tubos rectos y *coils*:

	<i>Tubos rectos</i>	<i>Tubos coil</i>
κ	$\frac{1}{48}$	$\frac{1}{48} \cdot \left(1 + \frac{0.107 \cdot De^{0.5}}{1 + 12 \cdot De^{-0.5} + 700 \cdot De^{-1.5}} \right)$
D_r	D_m	$D_m \cdot \left(1 + \frac{3}{1 - 30 \cdot (De^2 Sc)^{-0.5} + 3600 \cdot (De^2 Sc)^{-1}} \right)$
H	$\frac{a^2 \cdot \bar{u}}{24 \cdot D_m}$	
σ_2	$\frac{a^2 \cdot t}{24 \cdot D_m}$	

Tabla 2-6: Expresiones para los diferentes parámetros de la Ecuación 2-56

Para el caso de tubos rectos la ecuación tiene validez para t mayores que $a^2 \cdot ((3.8)^2 \cdot D_m)^{-1}$, ($t \geq 1.5\sigma_t$) y menores que $0.14 \cdot a \cdot L \cdot D_m^{-1}$ ($t < 1000$ s). Para el caso de los tubos en *coil* la expresión de H y σ_t no tiene resultado analítico. El producto $De^2 Sc$ muestra que para valores bajos, los coeficientes del tubo en *coil* tienden a los del tubo recto, tal como se indicara anteriormente.

La altura del plato teórico en tubos en *coil* depende del producto $De^2 Sc$ tal como muestra la Figura 2-16, que representa la altura del plato teórico en tubos helicoidales comparada con la predicha para tubos rectos (H_t/H_0) para distintos valores del producto de adimensionales¹¹:

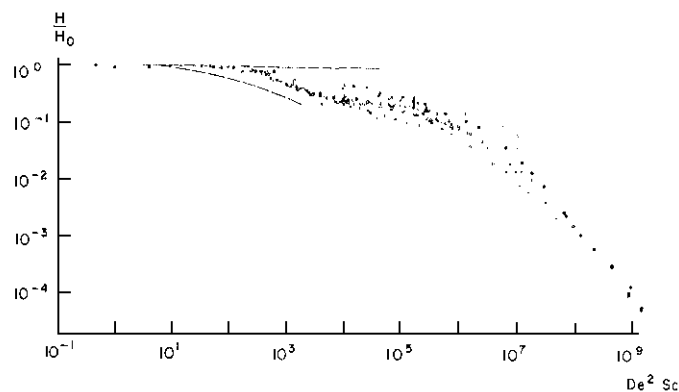


Figura 2-16: Disminución de la altura del plato teórico al aumentar el patrón secundario de flujo en un *coil*.

Como puede verse en la figura, esta dependencia puede caracterizarse dependiendo del valor de $De^2 Sc$, de la siguiente forma:

- $De^2 Sc$ menor que 10: los tubos en *coil* se comportan como tubos rectos

- De^2Sc mayores a 10^4 : la altura del plato teórico en un *coil* es un cuarto de la del recto (lo que muestra que la distancias radiales disminuyen a la mitad)
- De^2Sc mayores a 10^6 : el cambio de un perfil parabólico de velocidades a un perfil lineal produce una reducción mas abrupta, llegando a alturas de platos teóricos 10^4 veces menores en tubos *coils* que en rectos.

Como el producto De^2Sc depende linealmente de $1/t$ y de λ , el uso de reactores en *coil* presenta mayores ventajas cuando estos están enrollados lo más apretados posible (máximo enrollamiento) y a tiempos de residencia pequeños (es decir, velocidades de flujo altas para un L fijo). Teniendo en cuenta el mayor consumo de reactivos, el autor sugiere disminuir drásticamente el radio del tubo. Sin embargo, para tubos de pequeño diámetro interno, no es factible alcanzar pequeños valores de λ por razones prácticas.

Nótese que tanto el producto De^2Sc como el ω dependen linealmente del producto $\bar{u} \cdot \lambda$ y en ambos casos, para que la formación de flujos secundarios sea significativa, es necesario maximizar este producto. Esto significa que para un L fijo, la eficiencia de los *coil* aumenta cuando la frecuencia de cambio en la dirección de flujo aumenta y cuando se aumenta la cantidad de cambios totales. Tanto la frecuencia como el número total de eventos aumentan al aumentar la velocidad media de flujo (que puede ser representada por el tiempo en que el fluido tarda en recorrer una espira del *coil*) y al disminuir el largo de una espira, *i.e.* disminuir R_c .

Como se mostrará al final de este capítulo, la dependencia de la altura del plato teórico en función del producto De^2Sc sirve al momento de elegir las condiciones óptimas para un sistema en particular en el que se quiera optimizar algún parámetro de mérito.

Reactores empacados

Esta sección enuncia algunas ecuaciones que vinculan la dispersión con las características de los reactores empacados, si bien el estudio de estos reactores escapa al objetivo de este trabajo.

El uso de estos reactores es una alternativa al uso de reactores en *coil*, siendo sus principales desventajas el incremento de la caída de presión y su ensamblado. Reijn *et al.*¹³⁵ mostraron que se podía casi duplicar la frecuencia analítica (*i.e.*, 500 muestras h^{-1}) en un sistema FIA si se utilizaba un reactor empacado en lugar de un reactor recto, perdiéndose sólo un 5% de sensibilidad. van der Berg *et al.*¹³⁶ analizaron estos reactores y su diseño en términos de la

caída de presión máxima alcanzable y el tiempo de residencia requerido para trabajar con ellos.

Sin embargo, en términos de dispersión física no presentan mejoras con respecto al uso de los tubos capilares sugeridos por Tijssen.¹¹ Tijssen mostró que el ancho de pico obtenido para un sistema utilizando un reactor empacado es mayor que el obtenido con un reactor recto miniaturizando ($a = 0.004$ cm) o con el de un tubo en *coil* operado en condiciones óptimas ($a = 0.160$ cm, $R_c = 0.5$ cm).

Este hecho, sumado al aumento de la presión del sistema provocada por el uso de reactores empacados, hace que estos sean útiles para algunas aplicaciones, pero de poca utilidad si de preservar la dispersión de la muestra se trata. Entre sus aplicaciones cabe mencionar el uso de reactivos inmovilizados, sistemas de preconcentración, sistemas de extracción sólido-líquido, etc.

Para un reactor empacado, están descriptas en la literatura varias aproximaciones de la dependencia de la altura del plato teórico con la velocidad (u) y el tamaño de partícula (d_p). Este tema fue ampliamente discutido debido el *boom* de las técnicas cromatográficas. Dos aproximaciones válidas en el ámbito del tamaño de partículas usado en FIA, son:

a) La relación de Snyder y Kirkland¹³⁷:

$$H = 10^{-3} \cdot d_p \cdot u^{0.4} = \frac{L \cdot \sigma_t^2}{t^2}$$

Ecuación 2-58

donde d_p está expresado en μm y u en cm s^{-1} .

b) La relación de Done y Knox¹³⁸, que genera que genera valores similares a la relación anterior :

$$\frac{H}{d_p} = \sqrt[3]{\frac{d_p \cdot u}{D_m}} + 0.1 \cdot \frac{d_p \cdot u}{D_m}$$

Ecuación 2-59

Con valores clásicos de d_p de unos 20 μm y una longitud de columna de unos 10 cm se obtienen valores mayores de altura de plato teórico que para reactores rectos miniaturizados o en *coil* de las dimensiones arriba descritas (a iguales tiempos de residencia). Recuérdese que la altura de plato esta relacionada con el ancho de pico ($6\sigma_t$ cuando éste es Gaussiano) a través de la siguiente ecuación:

$$H = \frac{L \cdot \sigma_t^2}{t^2}$$

Ecuación 2-60

Una alternativa a los reactores empacados son los *single bead string reactors*²⁰, que consisten en reactores rellenos con material esférico inerte cuyo diámetro es aproximadamente del 70% del diámetro del tubo. Estos reactores son una alternativa a la hora de mantener la frecuencia analítica y la altura de la señal cuando se necesitan tiempos de residencia del orden del minuto.

Tanques en serie

A diferencia de los otros modelos determinísticos, el modelo de tanques en serie^{13, 139} supone que las variaciones punto a punto dentro del sistema FIA son pequeñas, con lo cual el sistema puede considerarse homogéneo respecto de sus propiedades y variables dependientes. En este caso, se considera que existe una mezcla completa entre el detector y el inyector, ya sea hipotéticamente (Tyson e Iris¹⁴⁰) o con el uso de alguna cámara de mezcla (Pungor *et al.*⁶²). Este modelo es similar al de la altura de plato teórico en cromatografía, puesto que supone N estadios de mezcla ideal. No obstante, es necesario recalcar que en cromatografía el ensanchamiento del pico y su forma, son el resultado de los procesos dinámicos causados por el empaquetamiento que no encuentran su contrapartida en el campo de la mayoría de las aplicaciones FIA.

Las ecuaciones utilizadas se basan en las curvas de tiempo de residencia descritas al comienzo del capítulo, descritas a su vez por los libros clásicos de “Ingeniería de Reactores”, por ejemplo cita⁷³. Se considera al sistema como uno o más tanques idealmente agitados de volumen (V_v), en serie o en paralelo, donde el lavado de un tanque en función del tiempo tiene una caída exponencial con una constante de decaimiento proporcional al cociente entre la velocidad media de flujo y el volumen del tanque, que se obtiene de integrar:

$$V_i \cdot \frac{\partial C}{\partial t} = q \cdot (C_{in} - C_{out})$$

Ecuación 2-61

donde C_{in} y C_{out} representan la concentración del soluto de interés a la entrada y a la salida del tanque. Si se integra esta ecuación para una sucesión de N tanques en serie, la concentración medida en el último tanque queda definida por^{2, 104}:

$$C = \frac{1}{(N-1)!} \cdot \frac{1}{(t_R)_N} \cdot \left[\frac{t}{(t_R)_N} \right]^{N-1} \cdot \exp \left(-\frac{t}{(t_R)_N} \right)$$

Ecuación 2-62

donde $(t_R)_N$ es el tiempo medio de residencia en el último tanque ($\approx V_i \cdot q'$). A través de esta ecuación se puede obtener una curva de respuesta versus tiempo, definiendo previamente el número total de tanques y el tiempo de residencia en los mismos. La varianza de la curva RTD para el N -ésimo tanque con un tiempo de residencia total igual a t_R esta dada por

$$(\sigma_t)^2 = \frac{t_R^2}{N}$$

Ecuación 2-63

El modelo fue aplicado al estudio de las distintas partes del sistema como si éste se tratara de distintos tanques en serie, concluyéndose que la mínima varianza se obtiene minimizando el volumen de muestra utilizado⁵³. Esta conclusión es evidente, dado que por la formulación del modelo se espera que el tiempo de decaimiento, y por ende el ancho del pico, decrezca al decrecer el volumen de muestra inyectado (se “lava” más fácil).

Partiendo de estos principios, se ha evaluado el efecto de los distintos parámetros del sistema (q , l , L , a) sobre el perfil de distribución, obteniéndose las siguientes conclusiones: el coeficiente de dispersión disminuye al aumentar la velocidad de flujo hasta llegar a un *plateau* a velocidades de flujo de $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, crece en función del largo del *manifold* pero de forma no lineal y crece al aumentar el radio, siendo este efecto más o menos marcado dependiendo de la velocidad de flujo.

También se comparó el perfil de los picos obtenidos experimentalmente con los predichos, encontrándose concordancia en la porción ascendente y descendente de la curva, pero no

en el máximo ni en la forma. Se puede concluir que este modelo, aunque simple, no permite conocer a fondo los procesos que ocurren; por ende su uso para el diseño de sistemas FIA sin cámara de mezcla es limitado. El modelo, por el contrario, predice muy bien aquellos sistemas donde existe una cámara de mezcla, reactores *single bead string reactor*, o una cámara de gradiente.¹¹⁰ como la utilizada en titulaciones FIA. Dado que el presente estudio no se focaliza en la dispersión de sistemas FIA con cámara de mezcla, no se profundizará en dicho modelo. El lector interesado puede referirse a las revisiones sobre el tema citadas al principio del capítulo.

Modelos probabilísticos

A diferencia de los modelos determinísticos, los modelos probabilísticos desconocen las funciones que explican los procesos físicos que ocurren en el conducto. La estrategia utilizada es pues, fijar un determinado intervalo de tiempo donde cada molécula puede avanzar debido al efecto convectivo, moverse aleatoriamente en cualquiera de las coordenadas cartesianas y reaccionar cuando se produzca una reacción química. Dado el movimiento aleatorio que se le asigna a la difusión, el modelo recibe el nombre general de *Random Walk* y fue descrito por primera vez en el campo de la cromatografía por Giddings¹⁴¹.

Random Walk

Random Walk, o “paseo aleatorio”, fue y es utilizado ampliamente en fisicoquímica para explicar y predecir el efecto de la difusión de los solutos⁶⁷. En este modelose realizan muchos pasos, siendo la dirección de cada paso independiente de la dirección del paso anterior. En general, se fija un origen y se dan pasos de una dada longitud en la dirección x e y :

$$(\Delta x_1, \Delta y_1), (\Delta x_2, \Delta y_2), (\Delta x_3, \Delta y_3), \dots, (\Delta x_N, \Delta y_N)$$

Ecuación 2-64

donde N es el numero total de pasos. La distancia recorrida desde el punto inicial (R) esta dada por:

$$R^2 = (\Delta x_1 + \Delta x_2 + \dots + \Delta x_n)^2 + (\Delta y_1 + \Delta y_2 + \dots + \Delta y_n)^2$$

$$R^2 = \Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_n^2 + 2\Delta x_1\Delta x_2 + 2\Delta x_1\Delta x_3 + \dots$$

Ecuación 2-65

Si bien esta expresión es general cualquiera sea el paseo, en el modelo de *random walk* hay igual chance de ir hacia delante o hacia atrás. De esta forma, en promedio, para un número grande de pasos los términos cruzados de la Ecuación 2-65 se cancelan, quedando:

$$\begin{aligned} R^2 &\equiv \Delta x_1^2 + \Delta x_2^2 + \dots + \Delta x_N^2 + \Delta y_1^2 + \Delta y_2^2 + \dots + \Delta y_N^2 \\ R^2 &\equiv N \langle r^2 \rangle \\ R &\equiv \sqrt{N} r_{rms} \end{aligned}$$

Ecuación 2-66

donde r_{rms} es la raíz cuadrada del cuadrado del paso medio realizado (*root mean squared step size*). Este resultado se puede extender a un eje de tres coordenadas con el mismo planteo. De acuerdo con la Ecuación 2-66, aún si la distancia total caminada es en promedio $N r_{rms}$, la distancia desde el punto inicial es sólo $r_{rms} \cdot N^{0.5}$.

En el campo del FIA, Betteridge *et al.*¹⁴² fueron pioneros en la aplicación de este modelo, ya que estudiaron el efecto que produce en la señal FIA la variación de los distintos parámetros de un sistema en línea única, simulando la inyección de un número discreto de moléculas. Esta aproximación fue extendida a sistemas FIA con confluencia¹⁴³ y a la simulación del efecto de la inyección secuencial y cambio en la dirección del bombeo, técnica conocida como SIA²⁵. Wentzell *et al.*¹⁴⁴ incorporaron distintos perfiles de flujo (laminares modificados, asimétricos) y condiciones de difusión radial infinita en sistemas sin reacción química.

Las soluciones numéricas a la ecuación diferencial difusiva-convectiva y los modelos de tanques en serie, si bien brindan resultados concordantes con los experimentales, están limitados a las condiciones geométricas para las cuales fueron desarrollados. En estos términos, la simulación discreta brinda una mayor versatilidad a la hora de predecir el efecto de los distintos parámetros operativos sobre la señal.

Este modelo se basa en el destino de cada molécula, con lo cual es fácil simular el efecto del tamaño de muestra, la cinética química y el efecto de la dispersión física y la reacción química. Los resultados de los distintos trabajos muestran concordancia con las observaciones experimentales en sistemas sin reacción química. Algunas de estas predicciones son: el decaimiento exponencial de la altura del pico con el incremento del tiempo de residencia, la relación lineal entre el ancho del pico en la base con la distancia recorrida por la muestra y el incremento de la altura del pico con el incremento del

coeficiente de difusión. Por otra parte, predice que si bien el aumento en la velocidad de flujo produce una mezcla más rápida, la dispersión longitudinal aumenta.

El modelo *random walk* será utilizado en este estudio para predecir la forma de la curva que se obtendría en caso de poder monitorear todo el sistema FIA en forma longitudinal, siguiendo una propiedad del sistema que no dependa de la distribución de masa del pulso inyectado y otra que sí lo haga, tal como se discutirá en los Capítulos 3 y 4. Por este motivo, se explican a continuación las ecuaciones utilizadas en la simulación.

El pulso inyectado se describe por un número finito de moléculas que poseen coordenadas tridimensionales y pueden inyectarse en el fluido de diferentes maneras. En todos los casos se imagina al *loop* como una sección de un tubo recto de un cierto radio y largo que determina el volumen de inyección. Una posibilidad de distribuir a las moléculas es equiespaciadamente a lo largo del *loop*. Sin embargo, esto puede llevar a sesgos en las observaciones. De este modo, las coordenadas iniciales de las moléculas se asignan al azar confinadas en las dimensiones iniciales del *loop*, tomándose como cero el extremo inicial. Si bien se trabaja con moléculas individuales, es útil imaginarse al tubo FIA dividido en arcos cilíndricos formados por una cierta cantidad de anillos y segmentos, como se muestra en la siguiente figura:

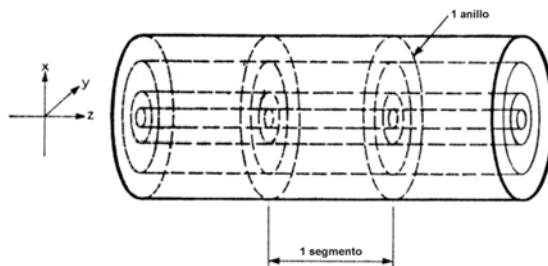


Figura 2-17: Fragmentación del tubo en segmentos y anillos

Conociendo la posición de cada molécula puede calcularse por ejemplo, el número de moléculas que hay en cada porción del tubo y así calcular perfiles de concentración. La coordenada de la i -ésima molécula esta determinada por $0 \leq x_i \leq a$, $0 \leq y_i \leq a$, tal que $0 \leq x_i^2 + y_i^2 \leq a^2$, e inicialmente $0 \leq z_i \leq l_0$. En cada paso, se tienen en cuenta el movimiento Browniano (Δd) y el transporte longitudinal por el flujo (Δf), de forma tal que la nueva posición de la molécula puede ser calculada como:

$$\begin{aligned}x_1(n) &= x_1(n-1) + \Delta d \\y_1(n) &= y_1(n-1) + \Delta d \\z_1(n) &= z_1(n-1) + \Delta d + \Delta f\end{aligned}$$

Ecuación 2-67

donde el número entre paréntesis indica el número de pasos realizados. El camino libre medio difusional o factor de movilidad que puede alcanzar una molécula en un intervalo de tiempo Δt está dado por^{67, 142}:

$$\langle \Delta l \rangle = \sqrt{2 \cdot D_m \cdot \Delta t}$$

Ecuación 2-68

Este factor depende inversamente de la viscosidad de la solución y directamente de la temperatura del sistema y se obtiene de establecer cuál es la probabilidad de encontrar una molécula a una cierta distancia de su posición inicial, en un determinado lapso de tiempo, cuando no hay fuerzas convectivas en el sistema. Luego, puede aproximarse la distancia que recorre una molécula en cada Δt como igual a:

$$\Delta d = 2 \cdot (2 \cdot rand() - 1) \cdot \frac{\sqrt{2 \cdot D_m \cdot \Delta t}}{\eta(T)}$$

Ecuación 2-69

donde $rand()$ es un número al azar entre 0 y 1, con lo cual $(2 \cdot rand() - 1)$ varía entre -1 y 1 e indica en qué sentido se realiza el salto difusional. Este número se obtiene para cada coordenada de cada molécula en cada intervalo de tiempo de simulación. En realidad la inclusión de la viscosidad de la solución es una aproximación que permite comparar sistemas de diferente viscosidad. En este estudio, η se mantendrá constante, al igual que la temperatura, para todas las experiencias y simulaciones que se realicen, tomándose su valor igual a 1 cp (η del agua a 20 °C).

El término Δd se basa en la relación de Einstein-Smoluchowski⁶⁷, que pone de manifiesto la conexión central entre los detalles microscópicos del movimiento de la partícula y los parámetros macroscópicos relacionados con la difusión (*i.e.*, el coeficiente de difusión y la viscosidad a través de la relación de Stokes-Einstein (Ecuación 2-4). La relación $\Delta l / \Delta t$ se puede interpretar como una velocidad media de las partículas. De aquí que el factor 2

incluido en la ecuación por Betteridge *et al.* y utilizado además por otros autores tiene, en principio, poco o ningún fundamento teórico que lo avale.

Analizando con mayor profundidad la Ecuación 2-69, se hace necesario comprender el significado y la causa de la inclusión de un término $2(2 \text{ rand}() - 1)$. La relación de Einstein-Smoluchowski indica la distancia *promedio* que se mueve una sustancia por difusión. Pero existe en realidad una distribución de valores Δd , ya que muchas moléculas recorren distancias mayores o menores que este valor. Como el término Δd expresa la distancia difusional recorrida en el intervalo de tiempo prefijado, se referirá a él como “salto” difusional. La distribución de estos saltos resulta Gaussiana¹⁴⁵, de modo que es posible realizar un análisis estadístico en base a esta función de probabilidad para obtener el tamaño medio del salto. De hecho, el término $2(2 \text{ rand}() - 1)$ escogido por Betteridge *et al.* indica que cualquier molécula tiene igual probabilidad de realizar un salto comprendido entre $-2 \Delta l$ y $2 \Delta l$, que equivale a decir que la distribución de saltos difusionales es homogénea entre estos límites.

En este análisis se comete un error que proviene de confundir dos conceptos: el salto promedio y el salto que efectivamente puede dar una molécula. La diferencia es que el salto promedio no es igual a cero mientras que, efectivamente, una molécula puede no “moverse”, siendo su salto efectivo nulo. Para solucionar este problema se puede proceder como sigue: tomar el valor estadístico del salto promedio y aplicarlo a todas las moléculas por igual, o buscar la distribución más parecida posible a la distribución real de saltos difusionales y tener en cuenta esta distribución al momento de asignarles un avance difusivo a las moléculas.

La ruta utilizada en las publicaciones realizadas hasta la fecha relacionadas con FIA es la segunda, pero erróneamente, a entender de quien escribe, ya que se asume una distribución uniforme de saltos en un tiempo Δt , pero tal uniformidad no existe en realidad. Como se mencionó recientemente, la distribución de saltos es normal, pero hay que analizar en qué valor está centrada y cuál es su varianza. Otra forma es analizar cuál es la distribución de velocidades moleculares y en base a esta distribución calcular la magnitud del avance difusional de cada molécula, teniendo en cuenta su velocidad y el intervalo de tiempo.

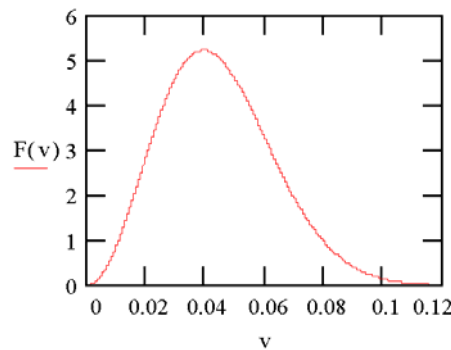
El desarrollo de la termodinámica difusional predice y concuerda con la teoría cinético-molecular de los gases en lo que hace al tipo de funciones de distribución de velocidades. De aquí se puede extrapolar la función de distribución de módulos de velocidades de

partículas en un fluido, teniendo en cuenta que todos los términos de rozamiento estarán incluidos en el valor del coeficiente de difusión. Esta función de distribución (no normalizada) de los módulos de las velocidades para cada coordenada (*i.e.*, en el eje x) toma la forma:

$$F(v_x) = \frac{1}{v_{*x}^3} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot v_x^2 \cdot \exp\left(-\frac{v_x^2}{v_{*x}^2}\right)$$

Ecuación 2-70

donde v_{*x} es la velocidad más probable en la coordenada considerada (*i.e.*, eje x) y matemáticamente igual a la velocidad cuadrática media dividida por el factor 1.128. La velocidad cuadrática media para el caso de la difusión de un soluto es igual a $\frac{\sqrt{2D_m t}}{t}$, es decir, el salto medio dividido el tiempo del salto ($\langle \Delta l \rangle / \langle \Delta t \rangle$). Este tipo de distribución de módulos de velocidades lleva el nombre de Maxwell-Boltzman y para un tiempo de difusión de 1 ms y un coeficiente de difusión de $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, genera una velocidad cuadrática media de 0.045 cm s^{-1} y presenta un perfil como el que muestra el Gráfico 2-2



$t = 1 \text{ ms}$; $D_m = 1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, velocidad cuadrática media = 0.045 cm s^{-1}

Gráfico 2-2: Distribución de módulos de las velocidades de difusión

Para implementar el algoritmo en la simulación, a cada molécula se le puede calcular una velocidad difusional generando números al azar con esta distribución de probabilidades y asignarle también al azar el sentido en que ésta avanzará, ya que esta distribución es de módulos de velocidad y no de velocidades.

La segunda posibilidad es incluir directamente la función de distribución de saltos. Esta distribución es Gaussiana¹⁴⁵, centrada en cero, con una varianza igual a $(2 \cdot D_m \cdot t)$. De las dos alternativas, ésta es la más fácil de implementar, ya que existen varios algoritmos que proveen de números al azar con distribución Gaussiana. En realidad, hay una justificación

de mayor peso para usar esta alternativa y no la anterior: la función de distribución de velocidades descripta más arriba refiere al módulo de las velocidades y, en nuestro caso, la propiedad de interés necesita el tratamiento del perfil de velocidades que tenga en cuenta la dirección del movimiento. Esta función de distribución aplicada al eje x es la siguiente:

$$f(v) = \frac{1}{v_{*x}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{v_x^2}{v_{*x}^2}\right)$$

Ecuación 2-71

y describe una distribución Gaussiana de velocidades con valor esperado igual a cero y varianza $(v_{*x})^2$.

Para mostrar la importancia de la modificación del algoritmo, los siguientes histogramas muestran cómo es el perfil de 10000 números aleatorios generados por el algoritmo utilizado por Betteridge *et al.* (Gráfico 2-3) y el algoritmo con el que se modificará el término difusional en esta tesis (Gráfico 2-4).

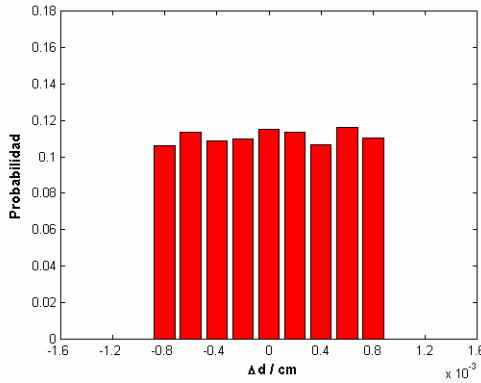


Gráfico 2-3: Distribución homogénea de saltos

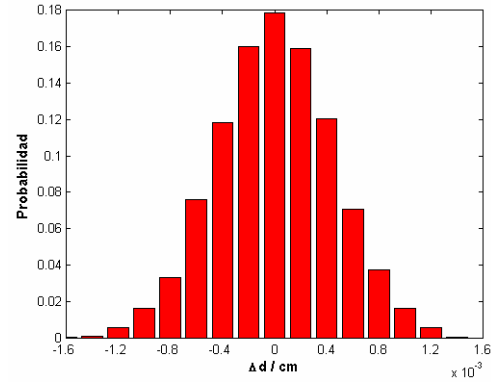


Gráfico 2-4: Distribución Gaussiana de saltos

Otro punto a analizar es la interacción con las paredes. En el algoritmo de Betteridge *et al.*, si al calcular la nueva posición radial de la molécula $(x_i \text{ e } y_i)$, el nuevo valor de $x_i^2 + y_i^2$ supera a a^2 entonces, los valores nuevos no son tenidos en cuenta. Esto equivale a decir que el Δd calculado se hace cero para esas dos coordenadas. Sin embargo existen otras posibilidades, como hacer que la molécula “rebote” o que permanezca en la máxima posición radial. No se considera necesario ahondar más en este punto y a esta altura, ya que se desarrollará en el capítulo correspondiente, pero es importante hacer notar uno de los puntos débiles de la simulación de Betteridge *et al.*

Hasta ahora se ha mostrado cómo se simula el avance difusivo de una molécula. Con respecto al transporte convectivo, éste se calcula fácilmente teniendo en cuenta el perfil de velocidades parabólico, como:

$$\Delta f = 2 \cdot \Delta t \cdot \bar{u} \cdot \left[1 - \frac{(x_i^2 + y_i^2)}{a^2} \right]$$

Ecuación 2-72

Los valores de $x_i^2 + y_i^2$ que se toman para calcular el flujo convectivo son un promedio aritmético entre la posición de la molécula antes y después del salto en el plano xy . El algoritmo original de Betteridge *et al.* fue generado en coordenadas ortogonales, aunque es fácil de adaptar a coordenadas cilíndricas. Adicionalmente, al finalizar cada intervalo de tiempo se puede incluir la simulación de una reacción química, como se describe en la literatura^{142, 143}.

Los factores que más afectan a este método de simulación son: el número de pasos por segundo que se realizan, el tamaño del salto y el número de pasos totales. Cuanto mayor sea el tamaño del salto, menor será el tiempo computacional, pero mayores problemas surgirán debido al efecto de la pared. Wentzell *et al.*¹⁴⁴ sugirieron un tamaño de salto del orden del 5%-10% del radio del tubo. Más detalles sobre este punto serán discutidos en el Capítulo 5.

Una de las mayores ventajas de este modelo es que pueden evaluarse muy sencillamente los cambios producidos en diferentes parámetros físicos. Por ejemplo, Wentzell *et al.*¹⁴⁴, tuvieron en cuenta otros perfiles de velocidad más allá del perfil parabólico “clásico”, usando la siguiente ecuación:

$$u = u_{\max} \cdot \left[1 - \frac{r^p}{a^p} \right] = \frac{\bar{u} \cdot (p+2)}{p} \cdot \left[1 - \frac{r^p}{a^p} \right]$$

Ecuación 2-73

siendo p un número entero. Si p vale 2, se obtiene la expresión clásica del flujo parabólico. A su vez, se pueden implementar otros perfiles de velocidad no simétricos para simular, por ejemplo, un tubo en forma de *coil*¹⁴⁴ que serán descriptos en el Capítulo 5.

Una idea interesante del trabajo de Wentzell *et al.* es la simulación de difusión radial infinita, es decir, asumir que las moléculas pueden difundir radialmente a cualquier velocidad. La

forma de implementar esta idea es sencilla, ya que equivale a decir que en cada paso, la posición radial de la molécula puede fijarse al azar. Como es de esperar, el perfil del pico obtenido en estas condiciones, así como el perfil de concentraciones de la muestra, es muy similar al que predice el modelo de flujo tipo tapón.

Wentzell *et al.*¹⁴⁴ comparan los perfiles de concentración a distintos tiempos obtenidos con este modelo con los calculados por Vanderslice *et al.*⁹⁰ a través de la resolución numérica de la ecuación de difusión-convección. Los autores muestran que si bien los perfiles obtenidos son similares, la forma del bolo de muestra no lo es, ya que el modelo *random walk* muestra una mayor concentración de moléculas sobre las paredes. En el caso de la comparación con curvas experimentales, los diferentes autores atribuyen las diferencias a parámetros experimentales tales como pulsaciones en la bomba, cambios en el perfil de velocidades en ciertos puntos del sistema (inyector, conectores, etc), perturbación de la caída de presión al momento de rotar la válvula, etc.

En la recopilación realizada por Kolev¹¹⁰ se presenta una buena síntesis de las ventajas de este método, a saber:

- Facilidad para ver la influencia de distintos tipos de flujo.
- Mayor sencillez matemática y computacional (sin embargo, el perfil de velocidades difusional es necesario y se requiere la resolución analítica de la ecuación de Navier-Stokes para el patrón de flujo en consideración).
- Buena visualización gráfica de los resultados.

Este método ha mostrado sin embargo, ciertas falencias en la predicción cuantitativa, lo que es mejorable utilizando intervalos de tiempos más cortos, hecho que significa mayor tiempo computacional.

Un método alternativo es considerar al tubo FIA dividido en segmentos tanto radiales como longitudinales, de dimensiones prefijadas, en lugar de trabajar con las moléculas individuales. En este caso, cada segmento sigue el patrón de flujo que se supone impera en el sistema y la difusión se aproxima a una redistribución de masa de cada segmento, a cada intervalo de tiempo prefijado, en segmentos contiguos. Esta estrategia fue utilizada con éxito por varios autores que han verificado experimentalmente sus predicciones¹¹⁰.

Si bien ésta es una herramienta útil para la predicción basada en constantes físicas fundamentales, cabe aclarar que no es posible generar estrategias de optimización y, por lo tanto, se dificulta su utilidad analítica.

Estimación de la distribución espacial de muestra

En la bibliografía aparecen diferentes intentos de estudiar el perfil de concentraciones dentro de un conducto^{90, 142, 146, 147}. La importancia de resolver estos perfiles reside en poder predecir la señal instrumental, entender como influyen los distintos parámetros operativos en la misma y, en el caso de reacción químicas, visualizar las zonas de formación de productos.

Vanderslice *et al.*⁹⁰ presentaron los perfiles de concentración en función de las variables reducidas (tiempo, distancia radial y distancia axial), obteniendo a su vez los perfiles puntuales en distintas condiciones de contorno: (a) la dispersión del soluto inyectado está dominada por la convección ($\tau < 0.01$); (b) la convección y la difusión contribuyen de manera igualmente importante ($0.01 < \tau < 0.1$); y (c) la difusión es el mecanismo predominante ($\tau > 0.1$). Sin embargo estos perfiles fueron desarrollados sólo para una inyección tipo delta.

Una aproximación diferente fue realizada Betteridge *et al.*¹⁴² utilizando un método de simulación estocástico (*random walk*) para este propósito, como se mostró en la sección anterior.

Wada *et al.*¹⁴⁷ simularon los perfiles de concentración dentro del tubo en ausencia y presencia de reacciones químicas, basándose en la ecuación difusiva-convectiva incluyendo el término que corresponde a la cinética de la reacción. Sin embargo los perfiles obtenidos no se ajustan a los experimentales, hecho que los autores atribuyen a la imposibilidad de asegurar un patrón de flujo perfectamente laminar en el sistema. No obstante, las variaciones que muestran no son explicables el motivo expuesto.

Korenaga *et al.*¹⁴⁶ fotografiaron el bolo de muestra en un sistema con un reactor de 2 m de longitud (i.d. 1 mm), $q = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e inyectando 10 μl ($\approx 12.7 \text{ mm}$). Los autores observaron un *bolus* de 500 mm de longitud mostrando el estiramiento que sufre la muestra en estas condiciones, aunque no lograron resolver el perfil de concentración radial.

Ecuaciones de diseño

Reijn *et al.*¹⁴⁸ propusieron ecuaciones de diseño para maximizar la frecuencia de análisis y minimizar el consumo de reactivos para sistemas lineales, en *coil* y *single bead string reactors*. Tijssen¹¹ propuso ecuaciones de diseño para sistemas con reactores en *coil*, como se mostró anteriormente.

Otras ecuaciones de diseño basadas en el modelo de tanques en serie fueron aportadas por Růžička *et al.* Si bien el modelo es adecuado para sistemas de dispersión media y alta, falla para el caso de baja dispersión⁴.

Existen otras ecuaciones de diseño basadas en las diferentes dependencias mostradas entre los estimadores de la dispersión y las diferentes variables operativas del sistema en flujo. Sin embargo, estas ecuaciones sólo se ajustan a los sistemas en los que fueron obtenidas, no siendo extrapolables a aquellos con distintos sistemas de inyección o detección. A continuación se mostrará cómo afectan las distintas variables operacionales a la señal obtenida.

Influencia de las variables del sistema

La influencia de ciertas variables del sistema FIA sobre la dispersión fueron discutidas a través de las correlaciones encontradas entre aquellas y los distintos descriptores de la dispersión. Sin embargo, no todas las variables fueron incluidas, por lo que el propósito de esta sección es compendiar la influencia global de las mismas en la señal obtenida. En este punto cabe señalar que la dispersión observada es la resultante de la contribución de todos los componentes del sistema. De esta forma, hay que ser muy cuidadosos a la hora de estudiar los patrones de variación, ya que si todas las contribuciones no son tenidas en cuenta puede arribarse a conclusiones erróneas. Un claro ejemplo es la disminución del radio del tubo sin considerar el efecto del volumen de la celda de detección: si el volumen de inyección es del orden o menor aún que el volumen de la celda, la dispersión total estará determinada por esta última, aunque se reduzca significativamente la dispersión debida al transporte. Stone y Tyson⁵² mostraron claramente cómo los patrones de variación en función de las distintas variables dependen de las dimensiones de la celda de flujo utilizada, proviniendo de allí las dependencias disímiles encontradas entre la dispersión y las distintas variables según las experiencias de distintos autores.

Para mostrar cómo influyen las variables operacionales sobre la dispersión física, se realizaron experiencias inyectando una sustancia coloreada en un sistema monolínea como el mostrado en el Capítulo 1. Para ello se presenta a esta altura una sección experimental resumida.

Experimental

Instrumental

El sistema monolínea fue construido con tubos PTFE. Las muestras fueron inyectadas a través de una válvula rotatoria VICI de seis vías (Valco Instruments, Houston, TX, USA). Como sistema de propulsión se utilizó una bomba peristáltica Ismatec MS Reglo (Cole Parmer, Chicago, IL, USA) de cuatro canales de velocidad variable. Las lecturas de absorbancia fueron realizadas a través de un espectrofotómetro Shimadzu SPD-6AV UV-Vis equipado con una celda de flujo de 8 μ L (Shimadzu, Tokio, Japón).

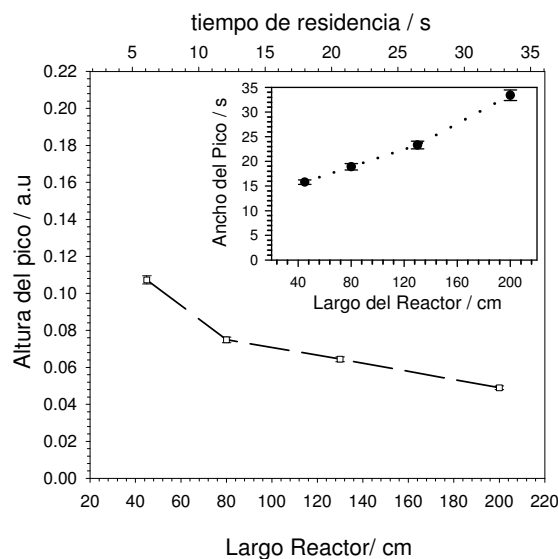
Reactivos y Procedimiento

Se utilizaron reactivos de grado analítico y agua bidestilada (DIW, 18 M Ω cm). Se preparó una solución de CoSO₄ de absorbancia 0.341 a partir de CoSO₄.7H₂O (Merck, Darmstadt, Alemania). El agua bidestilada fue utilizada como *carrier* y la absorbancia del sistema fue monitoreada en el máximo de absorción ($\lambda_{\text{máx}} = 525$ nm) del acuocomplejo de cobalto. Se utilizaron diferentes velocidades de flujo y tubos de distinto radio, largo y geometría.

Resultados y Discusión

Largo del reactor

En todos los casos y para cualquier configuración de reactor, al aumentar la distancia recorrida, manteniendo las demás variables constantes, aumenta la dispersión de la muestra (los picos tienden a ser más bajos y anchos, Gráfico 2-5). La magnitud de esta variación depende de los valores de las variables restantes.



$l = 10$ cm; $a = 0.4$; $u = 7.9$ cm s⁻¹; tubo recto

Gráfico 2-5: Influencia del Largo del Reactor en la dispersión

Configuración espacial

La influencia de la configuración espacial del reactor depende de las demás variables del sistema. Las diferencias en dispersión que se manifiestan entre reactores lisos y *coils* será mas notoria, cuanto mayor sea el peso de la dispersión debida al transporte en la dispersión total y más eficiente sea la producción de perfiles secundarios. En cuanto a este último factor, la aparición de flujos secundarios es más evidente cuando se aumentan el largo del reactor y la velocidad lineal del *carrier*. Esto se hace extensivo a otros tipos de reactores que buscan maximizar la producción de flujos secundarios, como ser los reactores anudados. En estos, la dirección del flujo cambia sucesivamente, modificando el perfil de velocidades y favoreciendo la transferencia radial de masa. Cuanto mayor es el número de veces por unidad de tiempo que se produce este evento, más uniforme es la distribución de velocidades y más similar es el flujo al tipo tapón^{2, 55}. Una mayor eficiencia en la minimización de la dispersión se alcanza cuando se utilizan reactores anudados (nudos periódicos o al azar) en vez de *coils*. Esto se debe a los cambios más frecuentes en la dirección de flujo: en los anudados periódicos este cambio es periódico, mientras que los reactores con nudos irregulares producen una perturbación azarosa del patrón de flujo².

Velocidad de flujo

La dependencia de los distintos descriptores de la dispersión, en especial el D , con la velocidad de flujo parece no ser del todo clara. Li y Ma¹⁴⁹ estudiaron en detalle esta dependencia, aunque lamentablemente, el sistema experimental utilizado incluía una

geometría de reactor helicoidal cuya capacidad de reducir la dispersión es, justamente, función de la velocidad de flujo. Los autores encuentran un máximo en la curva D vs. q a caudales medios y este valor máximo es independiente del largo y diámetro de los conductos y del volumen de inyección utilizados, aunque aparece dependiente del coeficiente de difusión de la sustancia (a mayor coeficiente de difusión menor es el valor de q en el máximo).

Por otra parte, en un trabajo anterior no citado por Li y Ma, Stone y Tyson⁵² analizan los distintos factores que afectan la dispersión en sistemas en flujo, entre ellos la velocidad de flujo, y encuentran que la dispersión decrece monótonamente conforme crece la velocidad de flujo para tubos cortos. No obstante, a medida que se aumenta el largo del tubo, se observa la presencia de un máximo en las curvas D vs. q a velocidades de flujo bajas. El valor de q para el que aparece este máximo depende de las dimensiones del reactor, a diferencia de lo reportado por Li y Ma. Este punto, sumado al hecho de que en los diversos gráficos presentados por Li y Ma hay curvas que corresponden exactamente a los mismos sistemas y muestran resultados disímiles, hace dudar de la veracidad de sus observaciones. No obstante, el perfil que muestra la tendencia del gráfico D vs q es interesante de ser analizado.

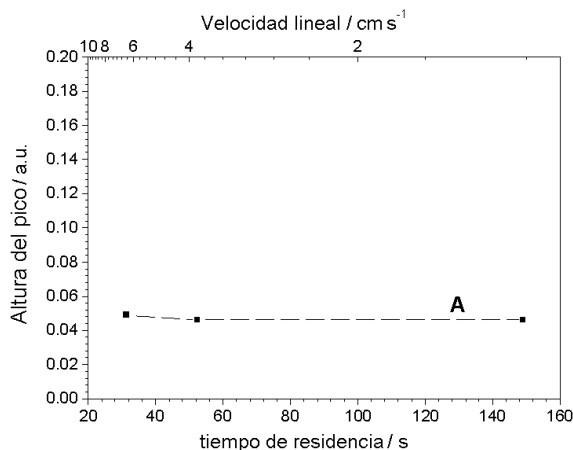
Las diferencias informadas en la bibliografía clásica sobre la dependencia de D con q pueden explicarse en términos del punto de aparición del máximo. Así por ejemplo, las condiciones utilizadas por Růžicka y Hansen², quienes sostienen que el D aumenta al incrementar q , están localizadas antes de este máximo, mientras que las utilizadas por Valcárcel y Luque de Castro¹⁰⁴, quienes sostienen que D disminuye al aumentar q , están localizadas después del mismo.

Desde un punto de vista simplista, si la muestra avanza con un flujo tipo tapón, tendría en todo punto dentro del sistema una distribución radial de masa igual a la que tenía al ser inyectada. El flujo tapón se logra en FIA a velocidades de flujo muy bajos. Luego, al ir aumentando la velocidad de flujo, el patrón de flujo comienza a alejarse del tipo tapón y la distribución radial de masa empieza a producir un aumento en el coeficiente D . Sin embargo, a velocidades de flujos mayores, donde la principal fuente de dispersión es la convección, el coeficiente D vuelve a disminuir (suponiendo que el tiempo de respuesta instrumental es despreciable). De esta forma, todas las observaciones experimentales descriptas por los autores son válidas y la diferencia en sus conclusiones se debe a una mala interpretación producida por las distintas condiciones de contorno.

Tanto Stone y Tyson como Li y Ma acertaron al darse cuenta de que q y L son factores que afectan al tiempo de residencia y, por ende, al variar q y L , la comparación de los sistemas se hace difícil, puesto que la contribución de los procesos convectivos y difusivos es diferente. Por ejemplo, para *manifolds* cortos y velocidades altas, la contribución es netamente convectiva como ya se ha discutido en las secciones anteriores, sin embargo a incrementar L manteniendo q constante, aumenta la influencia del proceso difusivo. Si los gráficos se presentan en función del tiempo de residencia (como muestra el Gráfico 2-6), se obtiene que D aumenta (la altura del pico disminuye) al aumentar t_R . El perfil de esta curva está muy influenciado por la celda de flujo utilizada, encontrándose en ciertos casos, una independencia entre D y q a partir de un cierto valor de $q^{17, 52}$, la que depende del largo del tubo y del volumen de la celda de flujo⁵².

El máximo en las curvas D vs. q se debe, entonces, a la dependencia que existe entre el tiempo de residencia del soluto y la velocidad de flujo. Este tiempo de residencia se aproxima comúnmente² al largo del reactor dividido la velocidad media de flujo, $t_R \approx L \cdot q^{-1}$, es decir que el tiempo de residencia es proporcional a la inversa de q . Sin embargo, Li y Ma encontraron que en realidad t_R es proporcional a q^{-k} y que k es menor a 1 para velocidades de flujos bajas y mayor que 1 para velocidades de flujo altas. Según la expresión teórica de D brindada por Ružička y Hansen², puede extraerse que D es función directa de $(t_R \cdot q)^{1/2}$. De aquí, si k es menor a 1, el valor de t_R , es un poco mayor a lo que se esperaría si se considera q^{-1} , con lo cual D aumenta al aumentar q . Lo contrario sucede si k es mayor que 1.

En el caso del ancho del pico, se obtienen hipérbolas decrecientes en función de q , descriptas por exponentes negativos para q . Los coeficientes que describen estas hipérbolas dependen de la configuración espacial del reactor, siendo menores en módulo para el caso de *coils* que para tubos rectos. A medida que la velocidad de flujo disminuye, esta diferencia es menos notoria.

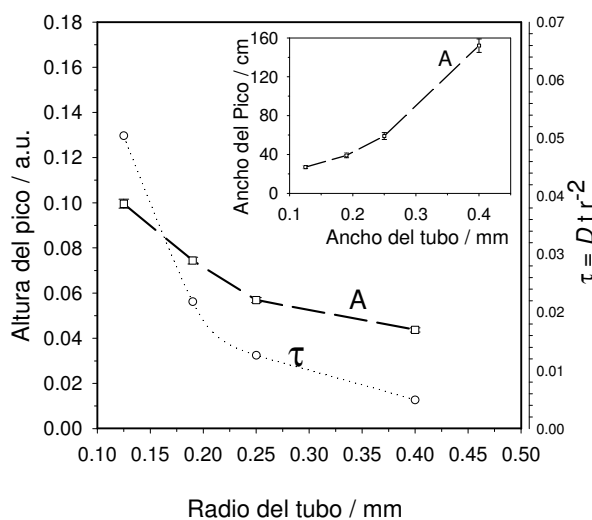


$L = 200$ cm; $l_0 = 10$ cm; $a = 0.4$ cm; tubo recto

Gráfico 2-6: Influencia de la velocidad de flujo en la dispersión

Radio del tubo

Como muestra el Gráfico 2-7 y los diferentes trabajos publicados sobre el tema^{52, 94, 149}, al disminuir el radio del tubo, disminuye D y el ancho del pico, a una velocidad lineal de flujo (u) constante. Cabe aclarar que ciertos trabajos, como el de Li y Ma¹⁴⁹, se realizaron manteniendo constante el caudal volumétrico (q) y no la velocidad lineal de flujo, con lo cual la disminución de la dispersión se debe principalmente a un t_R menor para los tubos de menor diámetro, siendo la reposición radial de masa de mucho menor peso. Esta contribución se puede observar en términos de τ , donde la mayor contribución difusiva se muestra como un aumento en el valor del tiempo reducido.



$L = 130$ cm; $l_0 = 10$ cm; $u = 3.3$ cm s⁻¹; tubo recto

Gráfico 2-7: Influencia del radio del tubo en la dispersión

El Gráfico 2-7 (interno) muestra el ancho de pico obtenido en función del radio del tubo. Existe un factor importante a considerar cuando se comparan estos gráficos manteniendo constante la velocidad lineal de flujo (u) a distintos radios del tubo. En estos casos, cambia el flujo volumétrico (q) empleado, con lo cual cambia la velocidad del fluido dentro de la celda de flujo, distorsionando la comparación. Es por ello que al valor del ancho de pico real, se lo corrige por el tiempo de residencia medio dentro de la celda, que es un factor poco importante para velocidades altas y tubos de mayor radio, pero relevante para velocidades bajas y tubos de menor radio. Otra alternativa con la que se obtiene el mismo resultado, es utilizando el ancho de pico en volumen. Como puede observarse en el Gráfico 2-7, el ancho de pico aumenta a medida que aumenta el radio del tubo (a). Cuando a se reduce, la señal crece en altura y el pico se angosta en mayor medida, lo que implica una mayor ganancia relativa en la frecuencia de análisis que en la sensibilidad.

Volumen de inyección

La Figura 2-18 muestra la variación de las características y atributos de la señal transiente con el volumen de inyección (S_V). Como puede verse esta dependencia es clave en el control de la dispersión en FIA, puesto que afecta sensiblemente a la señal, al tiempo de residencia y, para volúmenes grandes, también al ancho del pico. Cuando se grafica la altura de la señal en función del volumen de inyección (o del largo del *loop*, ya que es proporcional al volumen de inyección) se obtienen curvas como la que se muestra en el Gráfico 2-8. Esta dependencia ha sido descrita por Ružička y Hansen² a través de la siguiente ecuación fenomenológica:

$$\frac{1}{D^{\max}} = \frac{C^{\max}}{C^0} = 1 - e^{-K \cdot S_V} = 1 - e^{-0.693 \frac{S_V}{S_{1/2}}}$$

Ecuación 2-74

El parámetro $S_{1/2}$, que es el volumen de inyección necesario para alcanzar la mitad de la señal estacionaria ($D = 2$), es útil para definir cuál es la *performance* de un sistema, ya que depende de las distintas variables del mismo. El coeficiente K está inversamente relacionado con $S_{1/2}$ e indica cuán empinada es la pendiente de la curva mostrada en el Gráfico 2-8.

En el caso ideal de un sistema sin dispersión (*i.e.*, un sistema en el cual el transporte es tipo tapón), el volumen de inyección no influye en el alto de la señal, pero tiene una relación

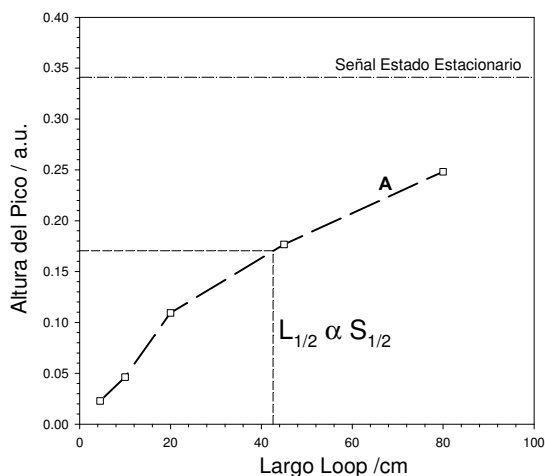
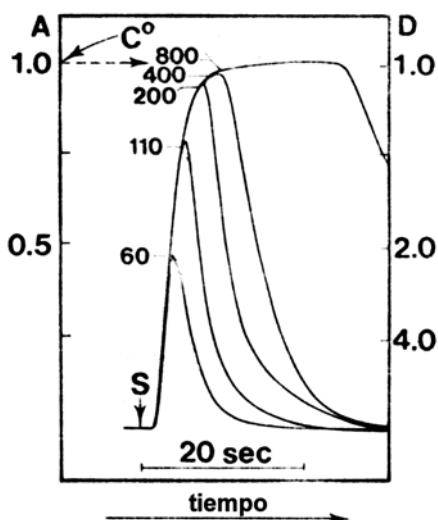
directa con el ancho de la misma. Este punto es estrictamente cierto sólo en el caso en que el volumen de inyección sea mayor al volumen de la celda, como se ha discutido en el Capítulo 1. En esta situación ideal, K tendería a infinito y D , como sería esperable, se igualaría a 1.

La Ecuación 2-74 puede ser linealizada⁵², obteniéndose:

$$\ln\left(1 - \frac{1}{D^{\max}}\right) = -\frac{0.693}{S_{1/2}} S_V$$

Ecuación 2-75

De esta forma puede obtenerse el valor de $S_{1/2}$ a partir de la pendiente de la recta que mejor ajuste esta dependencia. Al evaluar este parámetro en sistemas reales hay que ser cuidadoso, sobre todo para radios de tubo pequeños, ya que la influencia de cualquier volumen muerto dentro del sistema (por ejemplo en la válvula y en las conexiones) es grande. En el caso de volúmenes de inyección que generen picos de altura estadísticamente indistinguible de la señal del estado estacionario (o valores cercanos a ésta), el ajuste de la Ecuación 2-75 no será bueno, puesto que las mismas predicen que dicha señal es alcanzable sólo para S_V tendiendo a infinito.



$L = 200$ cm; $a = 0.4$; $u = 7.9$ cm s⁻¹; tubo recto

Figura 2-18: Influencia del S_V en el transiente FIA Gráfico 2-8: Influencia del Largo del loop en la dispersión

Stone y Tyson⁵² muestran que D toma valores similares en sistemas que mantienen constante la relación entre el volumen de inyección y el volumen del reactor, mas allá del radio del tubo. Por el contrario, existe una disminución marcada del $S_{1/2}$ si el radio del tubo se reduce. A su vez, estos autores muestran la mayor simetría de las señales

transientes cuando se realizan inyecciones temporales en vez de tipo *slug* y que esta influencia del “modo” de inyectar es mayor cuanto mayor es el peso de la inyección en la dispersión total (v.g., sistemas donde el largo del *loop* se aproxima al del reactor). En estos casos la dispersión debida al transporte es poco relevante

Respecto de la dependencia del ancho del pico con el volumen de inyección, ya se ha discutido que es mínima si el largo del *loop* es menor al 20% del largo del reactor. Esto se debe a que en estos casos la contribución del transporte es mayor que la de la inyección. Sin embargo, la tendencia general es que al aumentar el volumen inyectado aumenta el ancho del pico obtenido, como muestra esquemáticamente la Figura 2-18.

Teniendo en cuenta lo observado por Stone y Tyson acerca de la igualdad en D alcanzada en aquellos sistemas que guardan la misma relación entre el volumen de inyección y el volumen del reactor, puede pensarse que la Ecuación 2-74 puede reformularse del siguiente modo:

$$\frac{1}{D^{\max}} = 1 - e^{-K \frac{S_f}{V_{\text{reactor}}}} = 1 - e^{-\left[\frac{0.693}{\left(\frac{l}{L}\right)^{1/2}} \frac{l}{L} \right]}$$

Ecuación 2-76

Donde $\left(\frac{l}{L}\right)^{1/2}$ es la relación que se cumple con D igual a 2 y debería ser independiente del radio de tubo utilizado para que se cumplan las presunciones de Stone y Tyson. Si bien no es el objetivo de la presente tesis evaluar la validez de esta expresión, la misma resultaría muy útil a la hora del diseño de un sistema en flujo. Para este fin se utilizaría la relación de largo de *loop* a volumen total que genere el valor de D deseado (i.e. elegido en función de la sensibilidad y el límite de detección esperados), ajustando la velocidad de flujo de acuerdo al tiempo de residencia deseado.

¿Es el tiempo de residencia el factor principal en la dispersión?

Si se quiere fijar el tiempo de residencia, pueden realizarse distintas combinaciones de las variables FIA. Por ejemplo, manteniendo el radio de los conductos constante, se puede : acortar el largo del *manifold* bajando a su vez la velocidad de flujo, cambiar el radio ajustando las otras variables concordantemente y/o, finalmente, detener el flujo por un

lapso de tiempo dado. Pero, ¿cuál de éstas es la mejor estrategia al momento de minimizar la dispersión del pulso de muestra?

Esta pregunta de simple formulación tiene difícil respuesta a la luz de las dependencias mostradas en la sección anterior. Como se discutió, la complicación reside en que no hay una clara idea de cuál es el efecto de la velocidad de flujo en la dispersión y que la literatura aporta divergencias importantes. En realidad, el punto principal es que la “forma” de llegar a conclusiones es errónea, debido a la “forma” en que operan las regresiones en relación a las distintas variables. Como muestran Valcárcel y Luque de Castro¹⁰⁴ se puede llegar “jugando” con las ecuaciones a situaciones donde el D aparentemente no sea función del largo del reactor, de la velocidad de flujo, o de t_R .

De las dependencias mostradas en la sección anterior, en particular para L y u , se observa que la velocidad tiene poco peso en la dispersión para un amplio ámbito de tiempos de residencias, mientras que el efecto de L es marcado. En cuanto a la reducción del radio del tubo, si se mantiene la relación volumen del *loop* a volumen del reactor, la ganancia obtenida es mayor en la frecuencia analítica (menor Δt_h) que en la sensibilidad. De esta manera, conviene reducir el radio del tubo, acortando los largos de los *manifolds* y disminuyendo a su vez la velocidad de flujo, aunque esto traiga aparejados problemas tecnológicos como ser el diseño de sistemas de propulsión estables en el rango de los $\mu\text{L min}^{-1}$ y sistemas de detección acordes a estas necesidades.

En cuanto al efecto de detener el flujo, distintos autores (Růžicka y Hansen², van Akker *et al.*⁷⁹, etc.) observaron que es una alternativa viable, puesto que como se dijo en el párrafo anterior, para aumentar el tiempo de residencia conviene usar velocidades de flujo más bajas. Tijssen¹¹ y Reijn *et al.*¹⁴⁸ afirman que se debe tender a disminuir la velocidad de flujo, ya que, además de aumentar la frecuencia de análisis, puede disminuir el consumo de reactivos.

Korenaga y Stewart¹⁵⁰ comparan distintas micro bombas para producir flujos menores a $50 \mu\text{L min}^{-1}$. Con estas bombas, utilizando largos de *manifold* menores a 10 cm y tubos de diámetro interno menores a 0.5 mm acoplados a una celda de flujo de volumen reducido ($8 \mu\text{l}$), logran obtener una mayor sensibilidad en diversas determinaciones. Este hecho confirma las afirmaciones de los párrafos anteriores sobre la conveniencia de disminuir la velocidad de flujo. Analizando las dependencias de D con el coeficiente de difusión, la velocidad de flujo, el largo del reactor y el radio del tubo, conviene utilizar *manifolds* cortos,

bajas velocidades de flujo, pequeños radios, bajas viscosidades del *carrier* y temperaturas altas, mientras que el instrumental lo permita.

El perfil de la respuesta obtenido en FIA es afectado por diversos factores, como ser la incorporación de puntos de mezcla, la geometría del reactor, el sistema de inyección, las conexiones entre componentes, etc. Luego, es bastante difícil lograr una aproximación teórica generalizada para caracterizar la dispersión total de estos sistemas, pudiéndose quizás, sólo dar lineamientos generales para la selección de las condiciones experimentales.

Una forma de optimización del sistema en flujo

Esta forma de optimización busca el máximo aprovechamiento de los perfiles de flujo secundarios teniendo en cuenta el instrumental comúnmente disponible en FIA. La misma se basa en los trabajos de Reijn *et al.*¹³⁵ y de Tijssen¹¹.

El uso de bombas peristálticas en FIA impone ciertas limitaciones al rango de flujos que pueden ser utilizados, así como a la caída de presión en el sistema que la bomba puede soportar. El menor tiempo de residencia en un sistema que puede ser obtenido considerando estas limitaciones puede calcularse según:

$$t_p = \frac{8 \cdot L^2 \eta}{\Delta p \cdot a^2}$$

Ecuación 2-77

t_p se lo conoce como “tiempo límite por presión”. La caída de presión máxima (Δp) para una bomba peristáltica es del orden de los 5 bares, mientras que en una bomba reciprocante de un cromatógrafo líquido es del orden de los 400 bares. En tubos en *coil*, la existencia de flujos secundarios causa un incremento en el gradiente de presión axial, aunque para números *De* menores que 25 el exceso de presión comparado con un tubo recto no es más que del 10%. Aunque se pueda pensar que la sofisticación del sistema de bombeo es una vía factible para aumentar la máxima caída de presión, cabe señalar que para un incremento en 10 de Δp , el radio mínimo decrece¹³⁵ en un factor de 1.47, lo que no representa una mejora sensible considerando el incremento de los costos del instrumental.

Existe otra limitación debida al máximo flujo que puede proveer el sistema de propulsión, conocida como limitación por flujo. Para este caso el tiempo de residencia mínimo obtenible es calculado fácilmente a través de:

$$t_F = \frac{L \cdot \pi \cdot a^2}{q_{\max}}$$

Ecuación 2-78

Considerando una bomba peristáltica, el flujo máximo suministrable es del orden de los 30 cm³ min⁻¹.

La frecuencia analítica (f_A) está determinada por el ancho del pico, que para tubos rectos (en las condiciones de Taylor) puede escribirse, como:

$$f_A = \frac{60}{6 \cdot \sigma_t} = 10 \sqrt{\frac{24 \cdot D_m}{a^2 \cdot t}} = \frac{49}{a} \sqrt{\frac{D_m}{t}} \text{ (en min}^{-1}\text{)}$$

Ecuación 2-79

donde t es el tiempo de residencia en el sistema. Como se ve, la frecuencia de análisis sería independiente de variables tales como el flujo (q), la caída de presión (Δp), el largo del reactor (L), aunque estas variables imponen límites a los valores de a utilizables y de t alcanzables.

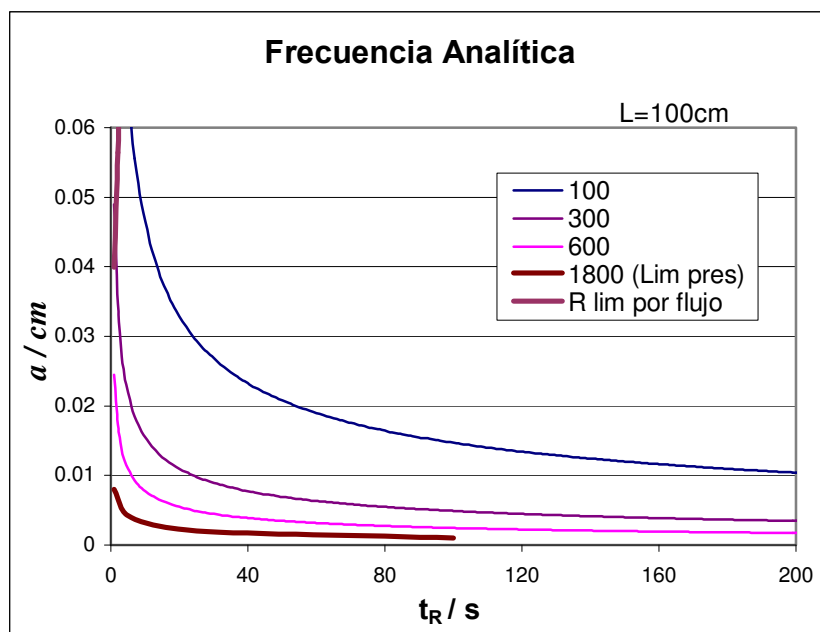
El consumo de *carrier* por pico (F , en cm³)¹¹ puede obtenerse a través de:

$$F = q \cdot 6\sigma_t = 6\pi a^2 \bar{u} \sqrt{\frac{a^2 t}{24 \cdot D_m}} = \frac{3\pi}{4} a^4 \sqrt{\frac{\Delta p}{\eta D_m}}$$

$$\left(\frac{\Delta p}{L} = \frac{8\bar{u}\eta}{a^2} \right)$$

Ecuación 2-80

En cuanto a la optimización de un sistema, los datos obtenidos por Tijssen se pueden presentar de una forma práctica como en el Gráfico 2-9. Teniendo en cuenta la frecuencia analítica deseada y el tiempo de residencia, se puede obtener el diámetro del tubo que se necesitaría usar. De esta forma, para una dada frecuencia analítica, cuanto mayor es el tiempo de residencia deseado, menor debe ser el radio del tubo. En base al límite de caída de presión soportado por una bomba peristáltica (que es de unos 4 bares) la frecuencia de análisis máxima alcanzable en FIA es, teóricamente, unos 1800 picos por hora. Esta frecuencia debe contemplar los tiempos de respuesta del detector y la contribución de los demás componentes.

Gráfico 2-9: Frecuencia analítica en función del t_R en condiciones FIA

En el caso de los tubos en *coil*, la disminución en la altura del plato teórico discutida en los párrafos anteriores, mejora la frecuencia analítica y disminuye el consumo de *carrier* por pico. Sin embargo para obtener grandes diferencias, son necesarias velocidades de flujo altas. Como F , f_A y H son funciones directas de σ_p , puede verse que la mejora en la altura del plato teórico en *coils* comparada con tubos rectos (H/H_o , el subíndice 0 denota tubo recto), está directamente relacionada con F y f_A según:

$$\sqrt{\frac{H}{H_o}} = \frac{S_o}{S} = \frac{f_A}{f_{A_o}}$$

Ecuación 2-81

Por ejemplo para duplicar la frecuencia de análisis, $(H/H_o)^{1/2}$ debe ser igual a un $1/2$, obtenible a De^2Sc mayores que 10^4 . Prácticamente, se pueden obtener números De^2Sc del orden de 10^8 , lo que implicaría una frecuencia ≈ 100 veces mayor en tubos *coil*. Sin embargo, esto es válido sólo cuando el transporte es el principal contribuyente a la dispersión total.

Cabe ahora pensar en cómo se procedería para elegir las condiciones óptimas para un dado sistema cuando se requiere un determinado tiempo de residencia. Si se analizan sistemas con reacción química, la validez de la elección está condicionada a que la muestra y los reactivos estén homogéneamente mezclados. Así, el tiempo de residencia sólo influenciará el grado de avance de la reacción.

La idea es pues, una vez seleccionado el tiempo de reacción deseado, calcular el máximo valor de De^2Sc para exaltar al máximo los efectos del flujo secundario. Para lograr esto, hay que trabajar al máximo flujo y caída de presión posibles, con lo cual para determinar el máximo De^2Sc sólo es necesario fijar el tiempo de residencia y tener en cuenta las limitaciones de la máxima caída de presión y la velocidad de flujo obtenibles. Obviamente, el tiempo de residencia deseado debe poder alcanzarse considerando la máxima caída de presión y el máximo flujo. Así, operando con las ecuaciones se obtiene:

$$t_R = t_p = \frac{8 \cdot L^2 \eta}{\Delta p \cdot a^2} = t_F = \frac{L \cdot \pi \cdot a^2}{q_{\max}}$$

$$L_{\text{optimo}} = \sqrt[3]{\frac{\Delta p_{\max} \cdot q_{\max} \cdot t_R^2}{8 \cdot \eta \cdot \pi}}$$

$$a_{\text{optimo}} = \sqrt{\frac{q_{\max} \cdot t_R}{\pi \cdot L_{\text{optimo}}}}$$

Ecuación 2-82

Una vez obtenidos estos valores puede evaluarse el valor H/H_0 calculando De^2Sc (para un dado valor de λ) a través de la fórmula arriba descripta (Ecuación 2-55). El Gráfico 2-10 muestra un ajuste experimental realizado a partir de los datos presentados por Tijssen a fin de facilitar este cálculo y obtener una estimación de la mejora obtenible con tubos en *coil* usando bombas peristálticas en lugar de reciprocantes como postula Tijssen.

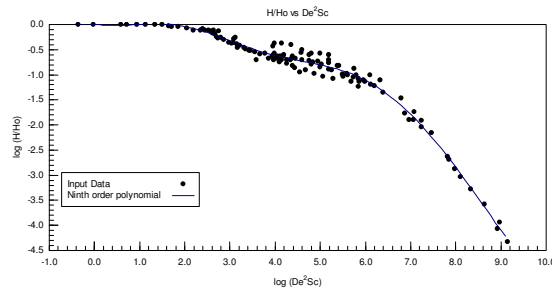


Gráfico 2-10: Ajuste de la relación H/H_0 en función de De^2Sc

Una vez conocido H/H_0 es posible calcular f_A y F . La Tabla 2-7 presenta valores calculados en el ámbito cubierto por Tijssen y los nuevos cálculos realizados.

Δp máxima	bares	400	400	80	4
$q_{\text{máx}}$	$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$	0.5	0.5	0.1	0.5
t_R	s	10	100	10	60
L	cm	4301	19965	1471	3060
a	cm	0.0192	0.0282	0.0147	0.0559
De^2Sc		$1.96 \cdot 10^8$	$9.08 \cdot 10^7$	$1.34 \cdot 10^7$	$2.32 \cdot 10^7$
H/H_0		$6.36 \cdot 10^{-4}$	$1.62 \cdot 10^{-3}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$7.32 \cdot 10^{-3}$
$(H/H_0)^{-1/2}$ (mejora coil/recto)		39.7	24.8	9.4	11.7
f_{A_0}	picos min^{-1}	3.12	0.67	4.08	0.44
f_A	picos min^{-1}	124	17	37	5.1
F_0	$\text{cm}^3 \text{ picos}^{-1}$	9.6	44.6	1.5	68.4
F	$\text{cm}^3 \text{ picos}^{-1}$	0.24	1.80	0.16	5.85

$$D_m = 1.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}, \lambda/v = 0.07 \text{ cm}^2 \text{ s}$$

Tabla 2-7: Comparación de condiciones óptimas alcanzables para distintos sistemas

Puede concluirse a partir de estos datos que los mejores resultados se observan en condiciones de máxima caída de presión y máximo flujo. Los cálculos realizados para las condiciones alcanzables usando instrumental FIA convencional muestran una gran mejora en la frecuencia de análisis (unas 5 veces superior), pero no así en el consumo de reactivo por pico, que se estima como solamente 3 veces menor.

Como el producto De^2Sc aumenta, tanto al aumentar la longitud del tubo, como al disminuir el radio, se llega a un compromiso que lleva a obtener valores máximos para valores de L grandes y tubos no demasiado estrechos (0.1 – 0.5 mm i.d.). Una de las razones para esto es que el tiempo de residencia mínimo obtenible debido a la caída de presión y el flujo máximo dependen más del radio (al cuadrado) que de la longitud.

Se puede lograr la misma frecuencia analítica en tubos rectos, reduciendo el radio del tubo. A modo de ejemplo, si el reactor en *coil* aumenta en 5 la frecuencia analítica, un tubo recto de radio 5 veces menor tendrá la misma frecuencia analítica. A su vez, se logra reducir drásticamente el consumo de *carrier*, dado que F depende linealmente de a^4 . En el ejemplo anterior, la utilización del reactor recto requerirá un volumen 625 veces menor por pico.

Esta optimización sólo toma en cuenta la contribución del transporte a la dispersión. Sin embargo, muestra claramente cómo en la optimización de un sistema tienen que estar

incluidas todas las variables del mismo y es indispensable conocer su influencia en los distintos parámetros que “hacen” a la *performance* analítica.

A través de la Ecuación 2-76 se mostró una forma viable para seleccionar las variables de un sistema del que se requiere una cierta *performance* analítica. Cabe aclarar que la ecuación no es una optimización verdadera, ya que ésta se logra al minimizar $\left(\frac{t}{L}\right)_{1/2}$ en función de la velocidad de flujo y/o del tiempo de residencia, puesto que al reducir esta relación, se aumenta en valor absoluto la pendiente de la curva D vs. S_V , minimizando D y el ancho del pico.

Conclusiones

En este capítulo se presentó una revisión crítica de todos los factores que se relacionan con la dispersión en un sistema en flujo. Se hizo especial hincapié en los descriptores de la dispersión, en la importancia de generar descriptores globales que combinen la la maximización de la frecuencia analítica con maximización de la sensibilidad. En base a esto, se mostró la importancia de conocer la dependencia de la contribución de los distintos componentes a la dispersión global, analizando las ventajas y desventajas de los distintos modelos que han sido planteados hasta el momento. Puede verse claramente cómo la mayoría de los modelos dejan de lado factores importantísimos, como ser la influencia de la detección y la inyección. Por otro lado, cabe recalcar que la contribución de las diferentes partes del sistema puede afectar a los patrones de variación obtenidos y, para ello, es necesario generar sistemas donde la contribución de la detección sea mínima. También se mostraron dos formas viables para la selección y optimización de un sistema en flujo en términos del grado de dispersión deseado.

Queda en claro entonces que la potencialidad analítica de la técnica se basa en controlar los procesos difusivos de mezcla manteniendo la “integridad” de la muestra inyectada, siendo éste el punto clave en el camino hacia el control de los parámetros analíticos. Esto debe lograrse a través del conocimiento de los fenómenos de transporte y de los factores que influyen sobre los mismos con el objeto de establecer una ecuación de tipo predictivo que permita inferir el comportamiento de un sistema FIA en función de las variables típicas del mismo (flujo volumétrico, longitud de reactor, disposición y geometría de reactores, etc.).

Como se ha mostrado, los modelos teóricos y arreglos experimentales generados no permiten monitorear la redistribución de masa, y por ende la dispersión, de forma continua en el tiempo. De hecho, a través de las distintas aproximaciones teóricas y prácticas, se ha buscado generar una ecuación que ajuste a los perfiles de respuesta puntuales experimentales (método de estímulo-respuesta) pero sin éxito, puesto que infieren, a través de la señal transiente generada, la manera en la que se realiza el transporte del analito en el fluido. Sin embargo, existe un sin número de formas distintas de transporte del analito que pueden conducir a respuestas idénticas. Aún más, los modelos que permiten visualizar el perfil de concentraciones a lo largo del tubo con el tiempo fallan en su validación, porque la misma se basa en la comparación con perfiles puntuales experimentales.

Es por este motivo que en este trabajo de tesis se ha buscado brindar una respuesta a este problema desarrollando una nueva metodología que permita monitorear la redistribución de masa en forma continua en función del tiempo. La misma será presentada y analizada en los próximos capítulos.

Capítulo 3
El método
conductimétrico
integral (ICM)

"One can see how confusion and controversy arose, and the historian of the science can only note that yet again we have an instance of the inventors not realising what they have discovered, and of others being within a whisker of getting there first"
D. Betteridge

Capítulo 3

El método conductimétrico integral (ICM)

Resumen e índice

En este Capítulo, se presenta un nuevo método para el estudio de la dispersión en sistemas en flujo y se analizan los perfiles de respuesta que genera en su relación con el proceso de redistribución espacial de masa. Se evalúa, además, el efecto de las variables operacionales sobre la respuesta obtenida y se define un nuevo estimador de la dispersión. Se ilustra la potencialidad del método como herramienta para el desarrollo de técnicas analíticas de *performance* optimizada.

Un nuevo enfoque para el estudio de la dispersión en FIA	141
Hacia un nuevo método	143
¿Que propiedad medir?	146
Aspectos teóricos relacionados con la propiedad medida	148
Interacciones interiónicas.....	151
Medidas experimentales.....	153
Bases del método conductimétrico integral.....	154
Parte experimental.....	156
Reactivos	156
Aparatos	156
Procedimiento	158
Detección conductimétrica integral	158
Detección conductimétrica puntual.....	158
Detección espectrofotométrica puntual.....	159
Resultados y Discusión	159
Experiencias preliminares de detección conductimétrica integral	159

Comparación entre ADC y conductímetro	159
Efecto de la concentración del <i>carrier</i>	160
Efecto de la distancia entre puntas de platino.....	161
Influencia de la conductancia del inyectado	162
Primeras conclusiones.....	163
Experiencias en movimiento	164
Detección conductimétrica puntual.....	164
Patrón de respuesta típico	165
Efecto de la conductancia del pulso inyectado en el perfil de respuesta.....	166
Reproducibilidad del patrón de respuesta.....	167
Un modelo sencillo.....	169
Influencia de las características del dieléctrico	172
Influencia de las variables operacionales FIA	174
Influencia de la longitud del reactor	174
Influencia de la forma espacial del reactor.....	176
Influencia de la velocidad de flujo.....	177
Influencia de la longitud del loop de inyección.....	179
Observaciones	180
Contribución de cada componente.....	181
Contribución del inyector.....	182
Contribución del reactor.....	183
Suma de contribuciones.....	183
Observaciones	184
Hacia un nuevo estimador de la dispersión: IDQ y SPDQ.....	189
Influencia de los distintas variables del sistema	192
Longitud del reactor	192
Velocidad de flujo	193
Longitud del loop de inyección	194
Relación entre longitud del loop y del reactor.....	195
Observaciones	196
Aplicaciones analíticas	197
Diseño de un sistema en flujo	197
Experimental	199
Instrumentación	199
Reactivos	199
Procedimiento	199
Resultados y Discusión	200
El ICM en un sistema novedoso: el reactor oscilante	204
Principio de operación	205
Evidencias aportadas por el ICM.....	206
Conclusiones	209

Un nuevo enfoque para el estudio de la dispersión en FIA

De los capítulos anteriores puede resumirse que existe un gran interés en modelar los perfiles de concentración de una sustancia inyectada en un sistema en flujo. De esta forma, se han generado diversos modelos de dispersión, los cuales a su vez, han sufrido revisiones y modificaciones de diversos autores. Una discusión detallada de los diversos modelos dedicados a estudiar y modelar la dispersión en tubos abiertos se encuentra en el Capítulo 2. A continuación se brindará un resumen de los puntos más salientes en los que se ha basado la búsqueda de un método alternativo.

El modelo matemático más general para la descripción del proceso de transporte en FIA es la ecuación diferencial de Taylor. Sin embargo, la integración de esta ecuación en las condiciones de contorno que impone el FIA es prácticamente imposible y las soluciones exactas, tal como señalan Vanderslice *et al.*¹⁵, responden a sistemas con condiciones de contorno distintas a las usuales.

Ciertas simplificaciones de la ecuación de Taylor llevan a modelos como el de flujo tipo tapón pistón disperso u otras alternativas que resultan de modificaciones de éste. La simplificación de los modelos se basa principalmente en la suposición de que el pulso de muestra inyectado viaja con una distribución Gaussiana (o una deformación de ésta) cuya dispersión aumenta con el tiempo.

Por otra parte, existen métodos que incluyen un sólo parámetro para poder ajustar el modelo teórico a los datos experimentales, tal como el modelo de tanques en serie. Sin embargo, a pesar de que tanto los modelos paramétricos como los de soluciones aproximadas de la ecuación de convección-difusión guardan buena correlación con las observaciones experimentales, son de limitada utilidad, ya sea que se requieran estudios más extensos que exijan un conocimiento exacto de los perfiles de concentración, o que se intenten aplicar a sistemas cuyas condiciones de contorno son diferentes a aquellas para las que fueron deducidos.

La simplificación de los cálculos que acompañó a la aparición de las computadoras permitió también el surgimiento de la simulación como un método alternativo que puede arrojar buenos resultados como se verá en los próximos capítulos. Entre ellos se puede mencionar el método de simulación *random walk* desarrollado por Betteridge *et al.*¹⁴², que

ha permitido acceder al estudio de la dispersión mediante un algoritmo que, como señalan Wentzell *et al.*¹⁴⁴, permite incorporar parámetros experimentales de manera sencilla. El advenimiento de estos métodos pone aún más en evidencia la necesidad de conocer más profundamente el proceso dispersivo, es decir, lo que realmente pasa dentro del tubo.

En tal sentido, se puede indagar sobre la necesidad de utilizar el mismo método para estudios de dispersión que para detectar la señal FIA (método de estímulo-respuesta), es decir, introducir un trazador en un punto de entrada del sistema de flujo y registrar el patrón de salida del mismo en un punto único fijado “aguas abajo”. En base al perfil de dicha curva, se infiere el patrón de flujo que ha producido el cambio en la distribución espacial del trazador. Sin embargo, tal como señala van der Linden¹⁶, mediante este método es difícil -si no imposible- relacionar la curva de respuesta obtenida experimentalmente con la distribución espacial real de la muestra y, más aún, con la forma en que esta distribución tuvo lugar. Es decir, un número casi infinito de patrones de flujo diferentes pueden dar lugar al mismo perfil de respuesta. Esto, que puede ser una gran ventaja a la hora de estudiar el perfil de la señal, puede convertirse en una desventaja si se quiere conocer el mecanismo real mediante el cual se genera dicha curva.

La cinética del proceso queda determinada por las diversas variables del sistema y las condiciones de contorno. Dos problemas importantes pueden ser señalados como ejes del estudio de la dispersión: la caracterización de la misma y su mecanismo. En el primer caso algunos parámetros del transiente pueden ser utilizados como forma de caracterizar la dispersión, aunque es preciso sacrificar información a cambio de tener un indicador sencillo; para esto suelen utilizarse habitualmente el alto o el ancho del pico. El segundo caso es aún más complejo, sobre todo si se tiene en cuenta que, dada la forma en que se realiza la medición, el estudio del mecanismo debe inferirse a partir de la respuesta obtenida y no como consecuencia del monitoreo continuo. De esta forma, numerosos errores pueden pasar desapercibidos dada la gran cantidad de variables experimentales que afectan la *performance* de un sistema FIA.

En tal sentido, se ha decidido encarar el estudio de la dispersión mediante una visión diferente del proceso: un sistema sencillo que permita observar temporalmente en forma continua la evolución del sistema desde que se introduce el trazador hasta su salida y que permita adquirir información que podría ser de utilidad a la hora de modelar los perfiles de concentración de la muestra.

Hacia un nuevo método

Como ya se ha mencionado, la dispersión puede ser considerada como el conjunto de sucesos que le ocurren al pulso inyectado -desde el momento de la inyección hasta el de la detección inclusive- y afectan la señal de respuesta a obtener. Teniendo en cuenta que una de las componentes de la detección es inevitablemente una función de las coordenadas espaciales (puesto que los detectores están localizados en una zona determinada del espacio), la dispersión física está íntimamente relacionada con la función de distribución de masa $C(x,r)$ en el momento de la detección. En estos sistemas de respuesta transiente la señal instrumental tiene tres características fundamentales:

- a) La estabilidad y reproducibilidad: factores primordiales para que la señal pueda ser procesada con fines determinativos.
- b) La magnitud de la señal, que depende de la variación de las propiedades físico-químicas de la muestra al atravesar el detector y de las características del mismo (coeficientes que vinculan la respuesta con la concentración conocidos como sensibilidad). El área subtendida debajo de la curva de respuesta (R) versus tiempo (t) es el parámetro que se refiere directamente a esta magnitud.
- c) La “forma” o perfil de la señal, determinada por la función dR/dt , que depende de las características del proceso de transporte (el que generará una determinada función de distribución de masa) y de la manera en que el detector integre la señal en el espacio.

De este modo, si se midiera la integral debajo de la curva no habría que esperar ningún tipo de variación en la sensibilidad de una determinación, ya que la señal obtenida debería responder únicamente a la masa inyectada en el sistema. Sin embargo tal medición es evitada por diferentes motivos. Sin tener en cuenta los problemas de tipo práctico que presenta la medición del área de un pico como el transiente FIA y que de algún modo podrían ser solucionados, no sería posible, por ejemplo, utilizar al FIA como un sistema de dilución en línea (que tantas ventajas trajo a técnicas como las espectroscopías atómicas con llama¹⁵¹). De esta forma, se ha buscado encontrar un parámetro que se vincule con el área de la señal pero que module la respuesta instrumental. La altura del pico parece ser el parámetro más relevante que guarda la concordancia buscada respetando los atributos mencionados anteriormente. De esta manera, la detección depende de la función de

distribución de masa, que es una de las características esenciales de los sistemas FIA utilizados para la llamada “dilución en línea”. Obviamente, la posibilidad de utilizar la altura de pico como criterio de comparación entre señales depende esencialmente de que no cambie la “forma” de la señal, es decir, que la función dR/dt sea exactamente la misma para todas las señales comparadas. Esto se cumplirá en la medida en que se garantice la reproducibilidad del proceso de transporte, es decir, se mantenga exactamente la misma función de distribución espacial de masa en el instante de la detección.

Debe resaltarse que la elección de la altura de pico como medida de la magnitud de la señal (que como se dijo anteriormente no es otra cosa que incluir la función de distribución de masa en la detección) es la que otorga a los sistemas FIA su versatilidad característica. En otras palabras, una distribución inicial (uniforme y homogénea) de una cantidad de sustancia que va a ser determinada, se redistribuye del algún modo que permite discriminar distintos puntos del espacio en donde la cantidad de materia no es la misma. Ahora, para aprovechar esta discriminación espacial se pueden hacer dos cosas: o bien “barrer” con el detector la zona estática en donde se ha redistribuido la masa (experimentos que ha realizado Taylor¹⁴) o bien dejar el detector en una posición determinada y hacer pasar esta distribución a una dada velocidad delante de él. Cualquiera sea el camino elegido (obviamente el segundo parece el más versátil en la práctica), permite tener una función con dominio en el tiempo. Elegir ahora una zona determinada para mirar el sistema consiste en seleccionar una porción de interés en donde la respuesta tenga el valor deseado. Si bien la zona por excelencia suele ser el máximo del transiente, existen trabajos en donde se utilizan otras zonas con el objeto de disminuir la sensibilidad de la determinación. Además, al pasar al dominio del tiempo, otros parámetros tales como el ancho del pico comienzan a hacerse importantes, ya que determinará, entre otras cosas, la frecuencia de análisis o distancia temporal mínima posible entre dos señales (para un grado de superposición dado).

Una vez que el punto de medida ha quedado determinado, el paso siguiente consiste en comparar los distintos sistemas entre sí para ver cuál de ellos responde ajustadamente a la función de distribución de masa. Para esto, es obvio que se necesita un sistema de referencia con el cual realizar la comparación. Concientes de esta necesidad, Ružička y Hansen toman como sistema referencial uno en donde la función de distribución de masa no tenga ningún peso, es decir, un sistema en donde el detector esté mirando únicamente una porción homogénea y uniforme de lo que va a ser inyectado. De este modo la relación

entre la magnitud leída y la altura del máximo del pico obtenido en el transiente FIA se convierte en una medida de cuánto disminuye la señal por la redistribución de masa respecto de un estado “ideal” en donde ésta no tiene ninguna influencia. El coeficiente de dispersión física D se convirtió entonces en el parámetro de caracterización de los diferentes sistemas y se han realizado numerosos esfuerzos para que esta magnitud pueda ser predicha para distintos *manifolds* operando bajo la influencia de distintas variables.

Así, ya sea desde el punto de vista del pulso inyectado (parándose en el pulso y viendo qué sucede a su alrededor) como desde el de la detección (pararse desde afuera y verlo pasar sensando una propiedad en forma continua) la función de distribución de masa juega un papel fundamental.

La relación existente entre la función de distribución de masa y la respuesta de un sistema de detección no es biunívoca, es decir, para una distribución dada existe una sola función respuesta, pero la inversa no es veraz. Esta función respuesta es accesible sólo para sistemas que por su sencillez no se alejan demasiado de los reales. Las soluciones matemáticas propuestas son numerosas, aunque no dejan de ser poco prácticas a la hora de implementar un sistema FIA.

Růžička fue conciente de la importancia que reviste la función de distribución sobre la *performance* de un sistema FIA. Sin embargo, encaró el problema desde la perspectiva de la detección. Pero ¿qué es lo que se quiere evaluar?. ¿No sería más conveniente evaluar la redistribución ya que ésta es la que determina la señal?

En tal sentido y como primera aproximación, se tratará solamente la dispersión física, que es el proceso de redistribución espacial de masa que sufre un pulso inyectado en el flujo de un transportador o *carrier*. Es preciso remarcar que los términos “redistribución” y “espacial” no han sido utilizados casualmente. El primero se refiere al hecho de que el proceso dispersivo de una muestra es siempre un proceso relativo al estado inicial del sistema, es decir, que la distribución que se estudie en un dado punto debe ser comparada con la inicial para poder evaluar el “grado de dispersión”. El término espacial se refiere a un hecho que aunque parezca trivial no es menos importante: la dispersión es un fenómeno espacial que se transforma en temporal al observarlo en un punto fijo. Esto es particularmente importante en los estudios de la dispersión que involucran las medidas del ancho de pico, tal como se tratará más adelante.

En una situación ideal el pulso de muestra viajaría, desde la inyección hasta la detección, sin cambiar su función de distribución de masa inicial, con lo cual la función respuesta sería la misma cualquiera fuera el punto de detección. El sentido físico de esta función de respuesta es que todos los elementos de masa del pulso inyectado en el sistema tienen a lo largo de su recorrido una diferencia de velocidades cero, es decir, viajan todos juntos y a la misma velocidad a lo largo del tubo.

Al acoplar una función de respuesta instrumental a una función de distribución de masa se logra modular la señal obtenida mediante una nueva serie de variables de las que depende la distribución. El conocimiento del mecanismo permite desarrollar ecuaciones que describen estas dependencias y permiten conocer las variables críticas.

De esta forma se hace necesario plantear una alternativa a la detección puntual que permita monitorear la distribución de masa del pulso inyectado en forma continua desde el momento en que se produce la inyección hasta el momento en que este pulso abandona el sistema. Esto requiere seleccionar con cuidado la propiedad a medir.

¿Que propiedad medir?

La dificultad para encontrar modelos que describan el mecanismo del proceso de dispersión se debe a que la contribución relativa de los procesos de transporte de masa que ocurren en el sistema FIA –convección y difusión– no es la misma a lo largo del tiempo. Aún más, la contribución relativa de la convección y la difusión es interdependiente, ya que la primera redistribuye y la segunda mezcla.

Para seleccionar la propiedad a medir, conviene recordar el proceso dispersivo tal como se lo discutió ampliamente en el Capítulo 2. Al inyectar el pulso de muestra en el flujo del *carrier*, ésta adquiere el perfil laminar de velocidades en unos pocos milisegundos⁴⁸. A partir de aquí, la muestra sufre un proceso de dispersión por convección en el que, suponiendo que el transporte de masa por difusión axial es despreciable respecto del transporte convectivo, el pulso inyectado comienza a viajar axialmente a diferentes velocidades de acuerdo al perfil parabólico, generándose inhomogeneidad radial. Sin embargo, la formación de este gradiente radial produce la aparición de fuerzas de reposición radial de masa -difusión- a las que el FIA les debe su existencia, ya que a la vez que preservan la identidad del pulso inyectado permiten el lavado del sistema (de lo contrario la muestra nunca sale). Por lo tanto, la magnitud de la distorsión axial debe quedar determinada por la

capacidad de relajación radial, es decir, por la velocidad relativa de reposición radial de masa respecto de la convectiva. Esto dependerá, a su vez, del coeficiente de difusión de la sustancia inyectada en el *carrier*. En síntesis, un gradiente radial de velocidades genera un gradiente radial de concentraciones. La difusión provocada por este gradiente de velocidades tiende a homogeneizar radialmente el sistema, tanto en concentración como en velocidades. Todo este proceso da lugar a la formación de lo que se conoce como “bolo de muestra”. De aquí en más, sería esperable que el proceso de redistribución relativa de masa dependiera fundamentalmente de la difusión.

El objetivo de este capítulo es presentar un método alternativo capaz de monitorear continuamente al sistema, es decir, no realizar una detección puntual sino integral de una dada propiedad en función del tiempo. Si se monitorea una propiedad del *carrier* a lo largo del tubo puede pensarse a la inyección de un trazador como una perturbación e intentar monitorear la evolución de dicha perturbación en función del tiempo. ¿Pero qué propiedad habría que medir para poder seguir este proceso?

Obviamente, esta propiedad debe ser anisotrópica en el sentido de que debe depender de la distribución de masa del pulso inyectado. Las espectroscopías (*v.g.*, UV-VIS) son muy utilizadas en el FIA convencional con fines analíticos, pero debe estudiarse si las propiedades ópticas son adecuadas para el objetivo deseado. Estas técnicas son sensibles a la cantidad total de materia que está situada en el paso óptico del haz de luz que sale de la fuente y llega al detector. Sin embargo, dentro del ámbito lineal de la técnica, no importa cómo se distribuye la materia. En otras palabras, se puede imaginar que si se midiese la absorbancia a lo largo del tubo FIA donde se inyecta un colorante, esta absorbancia se mantendrá constante hasta que el colorante empieza a salir del sistema y poca o ninguna información se obtendrá del proceso de redistribución de materia.

De las técnicas electroquímicas, aquellas que se basan en una propiedad o reacción en la superficie de un electrodo no serán útiles, puesto que no necesariamente la muestra se localizará cerca de la superficie de los mismos. Por el contrario, la medición de la conductancia de una solución determina una propiedad del seno de la solución y no de los procesos que ocurren en el electrodo. Desde un punto de vista instrumental, es sencillo medir la conductancia de un sistema en flujo, puesto que simplemente habría que poner un electrodo en cada extremo del mismo. Pero, ¿es la conductancia una propiedad útil?

Como se demostrará en este Capítulo, la respuesta a esta pregunta es afirmativa. Al colocar las puntas de un conductímetro en ambos extremos del canal de *carrier* de un sistema FIA en línea única donde fluye un conductor, se transforma a este canal en un cable cuya conductancia puede medirse en función del tiempo. La perturbación que se produce, por ejemplo al inyectar una sustancia no conductora, puede seguirse en función del tiempo comparando los sistemas en base a como evolucionan.

Si se imagina al caño FIA como un cilindro en el que los segmentos longitudinales se comportan como resistencias en serie y los cilindros de distinto radio incluidos en él se comportan como resistencias en paralelo, la redistribución de masa del dieléctrico (no conductor) afectará la conductancia global del sistema. Luego, deben investigarse los aspectos teóricos de la propiedad conductancia de una solución y cómo se determina experimentalmente, cuáles son los parámetros a considerar en la construcción y calibración de las celdas de medición, de qué parámetros depende la respuesta obtenida y finalmente, cómo puede aplicarse esta respuesta al monitoreo integral continuo de un sistema FIA en línea única.

Aspectos teóricos relacionados con la propiedad medida

La resistencia eléctrica de un cuerpo esta descrita por la ley de Ohm, que vincula la resistencia (R , expresada en Ohms [Ω]), con la diferencia de potencial aplicada (V , expresada en Volts) y la intensidad de corriente (I , expresada en Amperes):

$$R = \frac{V}{I}$$

Ecuación 3-1

Como la resistencia depende del tipo de conductor y de sus dimensiones geométricas, largo (l) y área (A), se define la resistividad (expresada en $\Omega \text{ cm}$) como una propiedad intrínseca del material:

$$\rho = \frac{A}{l} \cdot R$$

Ecuación 3-2

La conductividad específica κ (expresada en S cm^{-1} , $\text{S} = \text{Simms} = \Omega^{-1}$), representa la recíproca de la resistividad:

$$\kappa = \frac{1}{\rho}$$

Ecuación 3-3

En el caso de la conductancia eléctrica de electrolitos, el transporte se debe a la capacidad de los iones de moverse en la solución, siendo dicha propiedad marcadamente dependiente de la concentración iónica en solución. Para comparar la capacidad de conducción de diferentes soluciones electrolíticas la conductancia eléctrica se divide por la concentración equivalente, lo que define la conductancia equivalente (Λ , unidades $\text{S cm}^2 \text{equiv}^{-1}$) como:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{C_{\text{equiv}}}$$

Ecuación 3-4

Cuando dos electrodos se sumergen en una solución electrolítica y se conectan a una fuente eléctrica, entre los mismos se genera un campo eléctrico de intensidad E , bajo cuya influencia se produce un transporte de masa: los aniones se dirigen hacia el polo positivo y los cationes hacia el polo negativo. Una medida de la movilidad de los iones independiente de la fuerza del campo se obtiene al dividir la velocidad del ion v por la fuerza del campo eléctrico. Este cociente recibe el nombre de movilidad (μ , expresada en $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Un electrolito fuerte, o totalmente dissociado en solución, de concentración c genera una concentración equivalente de aniones y cationes representada genéricamente por c_- y c_+ , respectivamente, iguales a la concentración de partida. Cuando se aplica un campo eléctrico, el número de cationes y aniones que pasan a través de una sección A , transversal a las líneas de campo imaginarias, en un intervalo de tiempo t , se define como $N_A v_+ v_+ A t$ y $N_A v_- v_- A t$, respectivamente. Cada ion transporta una corriente eléctrica; así el transporte de masa esta asociado a un transporte de cargas. La relación entre suma de las cargas y el tiempo transcurrido representa la corriente eléctrica I .

$$I = I_+ + I_- = e \cdot N_A \cdot c_+ \cdot v_+ \cdot A + e \cdot N_A \cdot c_- \cdot v_- \cdot A$$

Ecuación 3-5

siendo e la carga de un electrón. Teniendo en cuenta la definición de movilidad y que $N_A e$ es la constante de Faraday F , puede describirse la Ecuación 3-5 como:

$$I = F \cdot c \cdot A \cdot (\mu_+ + \mu_-)$$

Ecuación 3-6

Combinado esta ecuación con la Ecuación 3-3, la conductancia eléctrica para una solución de un electrolito fuerte monovalente esta dada por:

$$\kappa = c \cdot F \cdot (\mu_+ + \mu_-)$$

Ecuación 3-7

Esta ecuación se puede generalizar para electrolitos polivalentes de carga z y electrolitos débiles, que se disocian en solución en un grado α , como:

$$\kappa = \alpha \cdot c \cdot z \cdot F \cdot (\mu_+ + \mu_-)$$

Ecuación 3-8

De esta forma puede verse que la conductancia eléctrica de una solución se incrementa al incrementar la concentración de los iones, la carga y la movilidad de los mismos. Combinando esta ecuación con la Ecuación 3-4, puede considerarse a la conductividad equivalente total como la suma de las conductividades equivalentes de cationes y aniones, lo que se conoce como ley de migración independiente de iones:

$$\Lambda = \Lambda_+ + \Lambda_-$$

Ecuación 3-9

La conductividad equivalente de los electrolitos fuertes decrece monótonamente al incrementar la concentración, tendiendo, a dilución infinita, a un valor límite intrínseco (Λ_∞). Este comportamiento se debe a que disminuye la movilidad de los iones al aumentar la concentración de los mismos, ya que el movimiento de unos afecta electrostáticamente al de los otros (aumentan las interacciones coulombicas al disminuir la distancia promedio). A su vez, al aumentar la concentración pueden formarse pares iónicos que, al no tener carga, no contribuyen a la conductividad de la solución. Según Kohlrausch⁶⁷, la conductancia equivalente se relaciona con la conductancia a dilución infinita, como:

$$\Lambda = \Lambda_\infty - k \cdot \sqrt{c}$$

Ecuación 3-10

Esta ecuación muestra que se espera un comportamiento lineal entre la conductividad equivalente y la raíz cuadrada de la concentración para electrodos de 1 cm^2 , separados 1 cm , en concentraciones menores a 0.01 M .

La medición de conductancia sólo estima la suma de conductancias iónicas equivalentes pero no permite obtener información sobre sus valores individuales. Sin embargo las conductancias equivalentes de los iones difieren significativamente, difiriendo así el transporte de carga que realiza cada uno. La fracción de corriente transportada por un ion con respecto a la corriente total, o lo que es lo mismo, la fracción de la conductancia equivalente de ese ion con respecto a la conductancia equivalente total se define como número de transporte de ese ion y brinda una estimación de la contribución de cada especie iónica a la conductancia total.

$$t_+ = \frac{I_+}{I} = \frac{\Lambda_+}{\Lambda_+ + \Lambda_-}; t_- = \frac{I_-}{I} = \frac{\Lambda_-}{\Lambda_+ + \Lambda_-}$$

Ecuación 3-11

Por otro lado, la conductancia depende de la temperatura, dado que la viscosidad de la solución es función de esta variable y afecta la movilidad de los iones. En la Tabla 3-1 se muestran las conductividades equivalentes (a 25°C) de los iones que se utilizarán en este trabajo de tesis.

Λ ($\text{S cm}^2 \text{equiv}^{-1}$)	
H^+	350
Na^+	50
NH_4^+	73
K^+	74
OH^-	198
Cl^-	76
NO_3^-	71

Tabla 3-1: Conductividades equivalentes de distintos iones a 25°C ⁶⁷

Interacciones interiónicas

Las propiedades individuales de los iones no se ven afectadas en soluciones diluidas. Así, tal como describen Lewis y Randall⁶⁷, el coeficiente de actividad de un electrolito fuerte no depende del tipo de ion del que se trate pero sí de la concentración y la carga de todos los

iones presentes en solución. Esta observación lleva a la definición de fuerza iónica (I) como la sumatoria de la concentración iónica multiplicada por la carga al cuadrado de cada especie cargada en solución. En soluciones diluidas de electrolitos fuertes se encuentra una relación lineal entre el logaritmo del coeficiente de actividad y la raíz cuadrada de la fuerza iónica, que sólo depende del número de iones al que de lugar dicho electrolito.

Sin embargo, según la teoría de Debye-Hückel, la dependencia mutua entre los iones presentes en la estructura cristalina del sólido no se cancela completamente en solución. De esta forma, debido a las fuerzas electroestáticas atractivas, cada ion en solución está rodeado preferentemente por iones de carga opuesta. Aunque estos iones no están “fijos” sino que sujetos a agitación térmica, cada cation, por ejemplo, forma en promedio un ion central con una nube iónica de carga opuesta. La carga total de la nube iónica es igual a la carga del ion central para cumplir la condición de electroneutralidad, interactuando de esta forma cada ion de la nube con el ion central.

No se considera necesario describir profundamente la teoría de Debye-Hückel. Se enunciarán simplemente las bases de la misma y las desviaciones que presenta cuando se aumenta la concentración de los electrolitos. Esta teoría supone que: el electrolito está totalmente dissociado, las fuerzas que dan origen a la interacción entre iones son únicamente de origen electroestático, la energía de la interacción electroestática es pequeña comparada con la energía térmica, los iones son no polarizables y se representan como una carga puntual esférica y la constante dieléctrica de la solución es igual a la del solvente puro.

Sin embargo, esta teoría falla cuando se incrementa la concentración de los electrolitos: se forman pares iónicos; se ejercen fuerzas distintas a las electrostáticas entre iones; la energía de la interacción electroestática se incrementa y deja de ser despreciable frente a la agitación térmica; la mayoría de los iones no son cargas puntuales, son polarizables y la interacción entre los mismos cambia la constante dieléctrica del medio.

Bajo la influencia de un campo eléctrico, el ion central se mueve de acuerdo a la dirección del campo, regenerándose a cada instante la atmósfera iónica a su alrededor. El movimiento del ion central hace que por un instante la densidad de carga alrededor del ion no sea simétrica, siendo menor en el frente que detrás. Esta asimetría produce una desaceleración electroestática del ion central, que reduce su movilidad y permite la regeneración de su atmósfera iónica. Esto requiere un cierto tiempo al que se denomina tiempo de relajación.

Si se mira ahora la atmósfera iónica incluida la capa de solvatación del ion central, ésta se mueve en la dirección opuesta al mismo. Luego, el ion central no se mueve en un medio estático sino en un flujo de solvente que se opone al movimiento. Esto resulta en otra reducción de la movilidad del ion, que se denomina efecto electroforético.

Ambos efectos son más notorios conforme aumenta la concentración de los electrolitos y disminuye la constante dieléctrica del solvente. En el caso del efecto electroforético, también influye la viscosidad del medio. La conductividad iónica de un electrolito puede expresarse en función de su conductividad límite a través de la ecuación Onsager-Debye-Hückel, que tiene en cuenta estos efectos:

$$\Lambda = \Lambda_{\infty} - (A' \cdot \Lambda_{\infty} - B) \cdot \sqrt{c}$$

Ecuación 3-12

Donde A' se denomina constante de relajación y depende inversamente (a la $-3/2$) de la constante dieléctrica del solvente y de la temperatura y B es la constante electroforética que depende inversamente de las mismas variables (pero a la $-1/2$), siendo además inversamente proporcional a la viscosidad del solvente.

Medidas experimentales

La conductividad de una solución que contiene un solo electrolito depende de la concentración del mismo (c), de su grado de disociación (α), de su conductividad equivalente (Λ) y de la constante de la celda de medición (K), según:

$$G = \frac{\Lambda \cdot c \cdot \alpha}{10^{-3} \cdot K}$$

Ecuación 3-13

La constante de la celda se determina midiendo la conductancia de soluciones estándares de KCl cuyos valores de conductancia para distinta concentración se conocen con precisión. La conductancia equivalente de estos iones se encuentra en la Tabla 3-1.

Teniendo en cuenta un sistema en flujo, la conductividad del *carrier* (o conductividad de fondo) medida seguirá la Ecuación 3-14 y se indicará como G_r :

$$G_c = \frac{(\Lambda_{c+} + \Lambda_{c-}) \cdot c_c \cdot \alpha_c}{10^{-3} \cdot K}$$

Ecuación 3-14

Si se tiene ahora una mezcla de dos sustancias, por ejemplo un *carrier* con un electrolito soluble proveniente de una muestra disuelta en él (para simplificar se supondrá que la concentración total sigue siendo c_0), al pasar por la celda de flujo el mismo contiene una concentración (c_s) de un soluto electrolítico con un grado de disociación (α_s). En este caso puede aproximarse que la concentración del *carrier* ya no será c_c , sino $c_c - c_s \cdot \alpha_s$. De esta forma, la conductancia medida en la celda (G_s) se debe a los iones presentes en el *carrier* y a los iones presentes en la muestra y viene dada por:

$$G_s = \frac{(\Lambda_{c+} + \Lambda_{c-}) \cdot (c_c - c_s \cdot \alpha_s) \cdot \alpha_c}{10^{-3} \cdot K} + \frac{(\Lambda_{s+} + \Lambda_{s-}) \cdot c_s \cdot \alpha_s}{10^{-3} \cdot K}$$

Ecuación 3-15

La diferencia entre la Ecuación 3-15 y la Ecuación 3-14 es el cambio de conductancia observado, si se asigna como conductancia base el valor de la conductancia del *carrier*. Como puede verse, la señal del detector no sólo depende de la concentración del soluto, sino también de la conductividad iónica equivalente de los iones del *carrier* y del soluto, así como del grado de disociación de ambos electrolitos. En el caso de electrolitos fuertes este parámetro puede aproximarse a 1, pero en el caso de electrolitos débiles dependerá, por ejemplo, del pH de *carrier* y muestra. Esto también muestra que la intensidad de la señal o sensibilidad dependerá del grado de disociación del *carrier*, aumentando si este grado de disociación aumenta.

Bases del método conductimétrico integral

El método desarrollado en esta tesis (método conductimétrico integral, ICM) tiene como objetivo monitorear en forma continua el proceso de redistribución de masa en un sistema en flujo. Para cumplir con este objetivo se tiene en cuenta la posibilidad potencial de seguir a un sistema FIA como un todo, midiendo entre dos extremos (*i.e.*, entre el punto de inyección y el de detección) la conductancia de un electrolito utilizado como *carrier*.

Esta forma de detección presenta una serie de ventajas cuando se la compara con la detección puntual:

- La celda de detección es todo el *manifold*.
- Se mide la variación de una propiedad de la solución que fluye por el *manifold* en forma continua en función del tiempo.
- La influencia del detector sobre el proceso global de dispersión es mínima o nula.

Para poder analizar la *performance* de este novedoso método, se estudiará en primera instancia sistemas sencillos en ausencia de reacción química. Luego se extenderá el estudio al caso de aparición de productos como resultado de la reacción entre la muestra y el *carrier*.

En el ICM la conductancia del sistema FIA es medida en forma continua en función del tiempo. Se analizará pues cuál es el patrón de variación observado si se perturba al sistema inyectando una solución cuya conductancia sea marcadamente diferente a la conductancia de la solución *carrier* utilizada. Considerando la direccionalidad de la propiedad medida, que sigue las líneas del campo eléctrico establecido entre los dos electrodos, se espera que la inyección de un fluido dieléctrico en un *carrier* conductor produzca una perturbación cuya evolución puede ser asociada a la redistribución de la masa inyectada a lo largo del tubo.

Tal como se anticipara, existen dos mecanismos que contribuyen a la dispersión de la zona de muestra inyectada: a) el transporte convectivo que ocurre en condiciones de flujo laminar y conduce a un perfil de velocidades parabólico y b) el transporte difusional debido a la presencia de gradientes de concentración en el régimen de transporte convectivo que da origen a difusión de tipo axial y radial. La difusión radial (que aparece como resultado de diferencias de concentración en dirección perpendicular al flujo) contribuye de manera muy importante a la dispersión total del sistema.

Es obvio que el tiempo de viaje de la muestra (determinado por la longitud de reactores, velocidades de flujo, diámetro de tubos, etc.) condiciona asimismo el tipo de transporte - que pasa de convectivo a tiempos cortos a fuertemente influenciado por difusión radial a tiempos más largos- y, por ende, la dispersión.

De esta forma se estudiará la respuesta obtenida variando los distintos parámetros operacionales del sistema en flujo (velocidad de flujo, largo de reactor y *loop* de inyección, radio de los tubos) en el dominio de los denominados *regular FIA systems* o sistemas de flujo convencionales.

Parte experimental

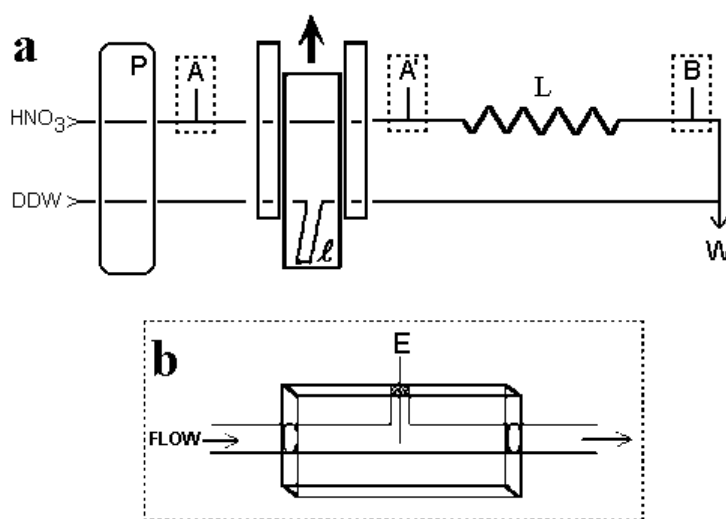
Reactivos

Para realizar las experiencias se utilizó ácido nítrico grado analítico (Merck, Darmstadt, Alemania). Las distintas soluciones de HNO_3 fueron preparadas por dilución adecuada del $\text{HNO}_3(\text{c})$ con agua bidestilada de muy baja conductividad ($18 \text{ M}\Omega$, Milli-Q Water systems).

Se prepararon además para las mediciones espectrofotométricas, una solución de sulfato de cobalto de concentración 1% p/v a partir de $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Darmstadt, Alemania).

Aparatos

La Figura 3-1 a muestra el sistema de flujo utilizado. El inyector de acrílico fue fabricado en nuestros laboratorios, siguiendo lo descrito por Zagatto et al.⁴⁷. Posteriormente se utilizó una válvula rotatoria de 6 vías (Valco Instruments Co. Inc. TX, USA) como la descrita en el Capítulo 1.



P = bomba; I = *loop* de inyección, W = descarte, L = reactor,
A, A', B puntos del sistema en donde se colocan las puntas de platino (E)

Figura 3-1: Diagrama Experimental

Para simplificar el cambio de tuberías, se dejaron pequeños tubos en la válvula rotatoria de 6 vías con uniones que facilitaron el empalme de los conductos. Las distancias muertas se estimaron en 16 cm en total (8 cm de cada lado del inyector) para el reactor y 8.9 cm para el *loop* en la posición de inyección. Los valores se sumaron al valor nominal de las longitudes de *loops* y de reactores utilizados.

La propulsión del *carrier* se realizó mediante una bomba peristáltica ISMATEC MS Reglo (Cole Parmer, Chicago, IL, USA). Los flujos se calibraron antes de cada medición. Se utilizaron tubos de polietileno y de PTFE de 0.8 mm y 0.5 mm de diámetro interno para armar los reactores y *loops* de inyección de longitudes diferentes. La distancia entre el inyector y el punto de detección (B) se varió a través de reactores de longitudes diferentes, los que se utilizaron rectos o en forma de *coil*.

Para las determinaciones conductimétricas se utilizó un conductímetro digital (Wissenschaftlich Technische Werkstätten modelo LF 521), cuya salida fue conectada a un registrador Varian modelo 4290 en las primeras experiencias y luego a una placa analógica digital (Keithley® DAS-801). Se reemplazó la celda conductimétrica por un par de alambres de platino de 0.03 cm de diámetro que se colocaron en los puntos A y B, A'-B, A-A', o ambas en el punto B de la Figura 3-1a. De esta forma, dependiendo de la posición de las puntas, es posible hacer mediciones puntuales (ambas en B), o mediciones integrales en distintas secciones del *manifold* (todo el sistema: A-B; zona de inyección: A-A', reactor: A'-B). Las detecciones conductimétricas puntuales se llevaron a cabo con celdas similares a las descritas por Taylor y Nieman¹⁵² construidas en nuestro laboratorio. Las conexiones en forma de "T" fueron utilizadas para las medidas a lo largo de todo el canal FIA como se muestra en la Figura 3-1b.

Para las medidas espectrofotométricas se utilizó un espectrofotómetro Hitachi U-1100 equipado con una celda de flujo de 80 µl de 1 cm de paso óptico y un detector espectrofotométrico Shimadzu SPD-6AV UV-Vis con una celda de flujo de 8 µL (Shimadzu Corp. Kyoto, Japón). La salida analógica de cada uno de los detectores fue conectada a los mismos sistemas de adquisición, es decir al registrador y al conversor analógico digital. La celda de flujo (de 80 µL y 8 µL respectivamente) fue ubicada en el punto B de la Figura 3-1a.

En el caso de las curvas obtenidas a través del registrador, éstas fueron digitalizadas a través de un Scanner Epson 600C e introducidas en una PC. Las imágenes se transformaron en tablas de datos a través de un soft apropiado (UNSCANIT®). Posteriormente, se reemplazó esta forma de digitalización por la adquisición directa a través de una placa analógica-digital (Keithley® DAS-801). En todos los casos las señales fueron procesadas en un ordenador personal utilizando diferentes *softwares*.

Procedimiento

Detección conductimétrica integral

Se realizaron distintas experiencias preliminares con el fin de estudiar los cambios producidos en la conductancia del *carrier* cuando se cambia el tamaño o disposición espacial del reactor, la velocidad del flujo, etc. Se utilizaron soluciones de distinta concentración de ácido nítrico, seleccionándose aquella que fuera más sensible a cambios de señal ante la presencia de una perturbación.

La perturbación del sistema se realizó inyectando agua bidestilada mientras se registraba en forma continua la conductancia en función del tiempo. Las distintas variables operacionales (flujo, radio de los conductos, largo del reactor y del *loop*, forma espacial, posición de las puntas de platino, etc.) se modificaron con el fin de observar la influencia de las mismas en la respuesta obtenida. De esta forma se puede evaluar, tras un tratamiento adecuado, cómo responde el sistema al cambio de variables y comparar las curvas de respuesta obtenidas. En todos los casos se utilizó la disposición experimental de la Figura 3-1, con las puntas de Pt ubicadas en distintas posiciones.

Para sincronizar el momento de realizar la inyección con el comienzo de la adquisición de los datos, se sumó un circuito de disparo (*trigger*) a las válvulas inyectoras. De esta manera, al cambiar la válvula de la posición “carga” a la posición “inyección” se genera un pulso eléctrico que es captado por la PC o por el registrador como señal de “inicio”. El desfase y la variabilidad en tiempo entre las distintas experiencias se estimó como inferior a 0.25 s.

Detección conductimétrica puntual

Los experimentos conductimétricos puntuales descriptos anteriormente fueron realizados con el sistema en flujo que muestra la Figura 3-1, colocando ambas puntas de platino en la posición B. De esta forma fueron obtenidos los tiempos de aparición para los distintos sistemas evaluados. Cabe aclarar que la dispersión causada por este tipo de celda es prácticamente igual a la que produce un tubo abierto de las mismas dimensiones. De hecho, se evita el aporte que podría realizar una celda espectrofotométrica, tanto por su mayor volumen como por la extensión de los tramos de conexión.

Detección espectrofotométrica puntual

Se obtuvieron también curvas de respuestas convencionales utilizando la configuración descrita para el caso de la detección conductimétrica puntual, pero cambiando el detector por los espectrofotómetros descritos en Aparatos. En este caso, la solución *carrier* fue agua bidestilada y el *loop* fue llenado con soluciones de CoSO_4 . Se midió la absorbancia a 520 nm (máximo de absorción del CoSO_4) en función del tiempo.

Resultados y Discusión

Experiencias preliminares de detección conductimétrica integral

Se montó el sistema mostrado en la Figura 3-1a utilizando como *carrier* una solución de HNO_3 0.75 M, con las puntas de platino colocadas en A y B. En tales condiciones el canal del *carrier* del sistema FIA se convierte en un cable cuya conductancia puede ser registrada en forma continua en función del tiempo. La conductividad se mantiene estable por largos periodos de tiempo (varias horas) incluso cuando se detiene el flujo del sistema y es independiente de la velocidad de flujo, de la geometría del reactor y del tiempo de observación.

Comparación entre ADC y conductímetro

Para asegurar la trazabilidad entre las lecturas realizadas con la placa analógica-digital (ADC) y las medidas mostradas por el conductímetro, se comparó el valor leído por la placa con el indicado en el *display* del instrumento.

Los estudios de reproducibilidad de la medida sólo fueron posibles utilizando la placa de adquisición, ya que no se observó variación en los dígitos del display del conductímetro que discrimina 0.1 μS . La desviación estándar típica de la medida es de $2.3 \cdot 10^{-4}$ V, lo que representa una desviación típica en μS de 0.023, que es aceptable para los valores de conductancia usualmente medidos. El coeficiente de variación (CV%) es de 2% para conductancias medidas de 1 μS .

La calibración de la interfase analógica/digital en el rango de 0 a 15 μS muestra una muy buena correlación (ver Gráfico 3-1). Los errores de la pendiente y la ordenada al origen son aceptables: en el primer caso no difiere significativamente de 0.01 V/ μS y en el segundo no difiere significativamente de 0 (nivel de confianza 95% en ambos casos). Las

líneas negras del gráfico indican los intervalos de predicción. Consecuentemente, se utilizó el valor nominal de 0.01 V por μS para corregir los valores de conductancia registrados a través de la placa analógica-digital.

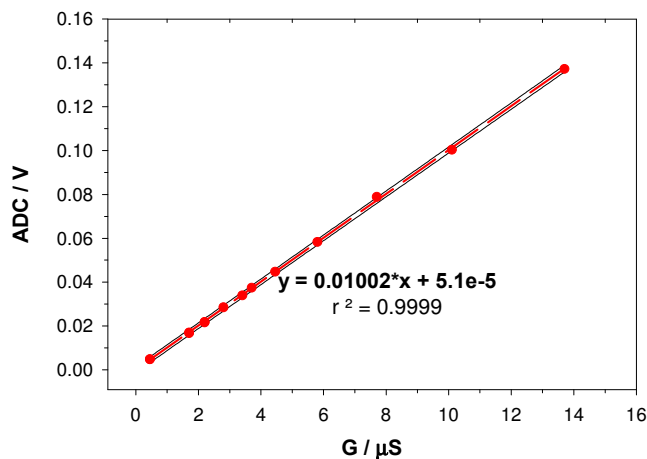
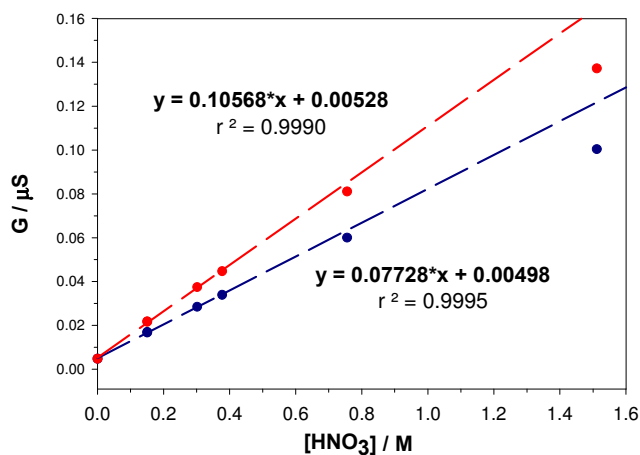


Gráfico 3-1: Calibración de la Interfase Analógica Digital

Efecto de la concentración del *carrier*

Con el fin de seleccionar la concentración óptima de HNO_3 a ser utilizada como solución *carrier* en los experimentos, se realizó una curva de calibración de la conductancia medida entre las puntas de platino para siete concentraciones de ácido diferentes (0 – 1.5 M). El Gráfico 3-2 muestra los resultados obtenidos cuando se mide la conductancia para las distintas concentraciones de ácido con el *loop* en la posición de carga (en rojo) y en la posición inyección (en azul). Cabe señalar que no se registran diferencias significativas si la medida se realiza con flujo detenido o a cualquier valor de velocidad de flujo.



$L = 65 \text{ cm}$; $l_0 = 24 \text{ cm}$; $q = 1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $a = 0.025 \text{ cm}$

Gráfico 3-2: Efecto de la concentración del *carrier* en la señal

La lectura para el agua bidestilada y para el sistema en flujo completamente vacío rinde valores de $0.5 \mu\text{S}$ que serán restados en cada una de las experiencias. Dicho *off-set* es corroborado por ser éste el valor de la ordenada al origen de las curvas.

Para elegir la concentración de nítrico a utilizar para las distintas experiencias se tuvo en cuenta maximizar la señal en las respuestas obtenidas en presencia y ausencia de inyección, manteniendo el ámbito lineal. Por esta razón un valor de 0.75 M se consideró el más adecuado y fue utilizado para las distintas experiencias.

Efecto de la distancia entre puntas de platino

Si se tiene en cuenta la dependencia del largo de un cuerpo resistivo en la resistencia medida (Ecuación 3-2), es de esperar que al aumentar la distancia entre las puntas del conductímetro la conductancia medida disminuya. En efecto, según lo observado en el Gráfico 3-2, la pendiente de G vs. $[\text{HNO}_3]$ determinada con el *loop* en la posición de carga (en rojo) es mayor que lo que se obtiene cuando el *loop* se encuentra en la posición inyectado. Generalizando, se podría decir que la caída en G será menos notoria cuanto menor peso relativo tenga la longitud del *loop* respecto del largo total del *manifold*.

Para investigar el efecto de la distancia y corroborar que el sistema se está comportando idealmente, se investigó la relación entre conductancia y la inversa de la distancia entre las puntas de platino.

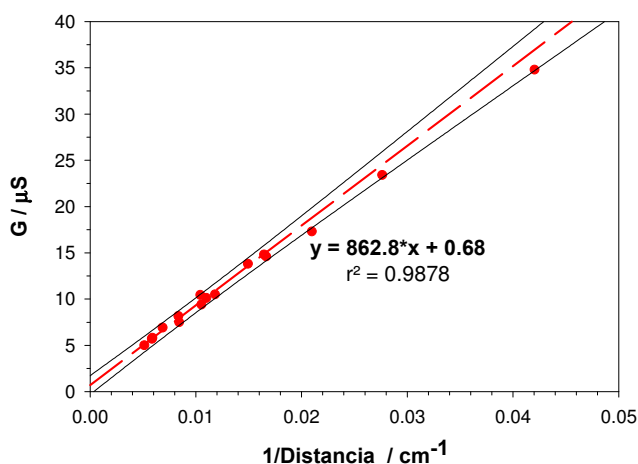


Gráfico 3-3: Relación entre la conductancia leída y la distancia entre las puntas de platino

Como puede observarse del Gráfico 3-3 el sistema se comporta idealmente, es decir, se encuentra una relación inversamente proporcional entre la conductancia y la distancia entre puntas para valores de distancia mayores a 45 cm ($\text{distancia}^{-1} \approx 0.02$). Es preciso señalar

que lo graficado en el eje x es la distancia total entre las puntas y que tiene en cuenta los 30 cm de aporte de conexiones varias (*loop* + reactor). Se puede concluir que no es conveniente que la longitud total del *manifold* sea menor a 15 cm. Obviamente, el cambio de las distancias entre puntas puede deberse tanto al cambio de las longitudes del *loop* o del reactor, así como a la posición en que se encuentra la válvula (*loop* interpuesto en el sistema (inyección) o no (carga)).

En el gráfico, se marcan en líneas negras las hipérbolas de predicción (para el cálculo de las mismas no se tomaron en cuenta los valores de distancia⁻¹ > 0.02). La mayor dispersión de los puntos es atribuible al error en la determinación de las distancias totales y las posibles estrangulaciones de los *fittings*, sobre todo en la conexión con el inyector.

Influencia de la conductancia del inyectado

Para obtener mayor información acerca del comportamiento del sistema, se obtuvo la respuesta conductimétrica para distintas concentraciones del inyectado (desde agua hasta HNO₃ 1.5 M) utilizando una solución 0.75 M en HNO₃ como *carrier*. Hasta aquí todo hace suponer que el sistema efectivamente está comportándose como un cable y la conductancia (o resistencia) depende de cómo se sumen (en paralelo o en serie) las distintas resistencias que componen los elementos de los fluidos. Es por este motivo que al interponer el *loop* con una solución de distinta conductividad que la solución utilizada como *carrier*, debe esperarse un cambio en la conductancia medida dependiente del largo del *loop*, del largo del reactor y de las conductividades de las soluciones utilizadas.

Es fácil deducir cuál será la conductancia medida para el caso ideal de un cable de largo L y sección uniforme cuando una porción del mismo de largo l (llamado *loop*) es reemplazada por otro material de distinta resistividad específica, homogéneo y de igual sección. Esta conductancia estará definida por la Ecuación 3-16:

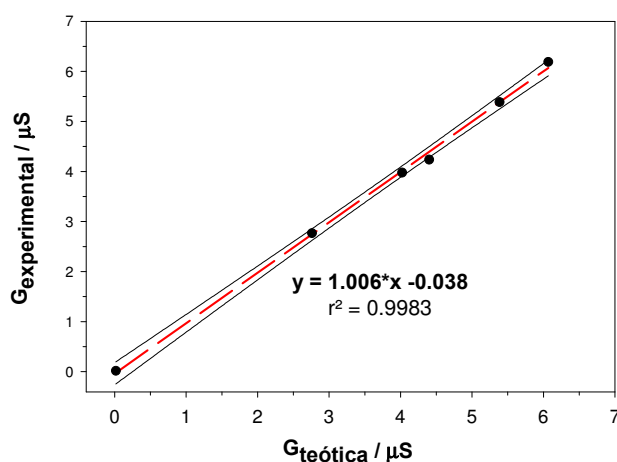
$$G = \frac{1}{\frac{1}{G_{carrier}} + \frac{1}{G_{loop}}} = \frac{1}{\frac{L-l}{\kappa'_{carrier}} + \frac{l}{\kappa'_{loop}}}$$

Ecuación 3-16

donde $G_{carrier}$ es la conductividad del *carrier* en la sección de conducto que ocupa una longitud igual a $L-l$ y G_{loop} es la conductividad de la solución que está llenando el *loop* (de

longitud l ; κ' representa la conductividad de las soluciones en una sección de conducto de 1 cm de longitud y de área igual a la del conducto utilizado.

El Gráfico 3-4 muestra la correlación que existe entre la conductancia medida cuando se interpone el *loop* en el canal del *carrier* y la conductancia calculada teóricamente a través de la Ecuación 3-16.



$L = 52 \text{ cm} + 16 \text{ cm} + l$; $l = 15 \text{ cm} + 8.9 \text{ cm}$; $q = 0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $a = 0.025 \text{ cm}$.

Gráfico 3-4: Conductancia calculada vs. experimental al variar la distancia entre puntas

Como puede observarse la correlación es muy buena, siendo la pendiente estadísticamente igual a 1 y la ordenada al origen igual a cero.

Primeras conclusiones

Todas estas experiencias permiten decir que:

- el sistema mira la conductancia del canal FIA como si se tratara de un cable;
- segmentos consecutivos del canal se comportan como resistencias en serie;
- la concentración de *carrier* que maximiza el contraste es 0.75 M, no observándose una desviación de la linealidad G vs C en las condiciones de medición;
- existe una relación inversamente proporcional entre la conductancia y la distancia entre las puntas de platino. Esta distancia puede variar tanto por la interposición del *loop* como por cambios en la longitud del reactor.
- no existen restricciones en la longitud de la tubería a utilizar (*loop* y reactor) en el dominio de los sistemas FIA convencionales

- la reproducibilidad de la medida es mejor que 2%
- la conductancia del sistema es estable por varias horas e independiente de la velocidad de flujo y de la geometría del reactor.
- para optimizar el contraste entre medidas conductimétricas antes y después de la inyección es conveniente usar un dieléctrico como muestra (p.g., H₂O).

Experiencias en movimiento

Luego de estas primeras experiencias, interesa estudiar la respuesta conductimétrica cuando una sustancia dieléctrica es inyectada en una solución de ácido nítrico fluyendo. En primera instancia se evaluó la respuesta obtenida para distintas sustancias dieléctricas y luego se evaluó el efecto de los distintos parámetros del sistema sobre la respuesta obtenida.

Detección conductimétrica puntual

Como se indicó en la sección Aparatos, para poder realizar una detección conductimétrica puntual se construyó en nuestro laboratorio una celda de flujo conductimétrica similar a la descrita por Taylor y Nieman¹⁵². Como es sabido, y como muestra el Gráfico 3-2, no se encuentra una relación lineal entre conductancia y concentración en el ámbito de concentraciones de HNO₃ utilizadas. Esta desviación depende a su vez de la distancia entre los electrodos. Consecuentemente, se procedió a calibrar la respuesta de la celda con la concentración de HNO₃ en estado estacionario y en condiciones de flujo estándar. Sin duda la diferencia entre ambas curvas (Gráfico 3-5) es debida a la dispersión del pulso de muestra inyectado en el sistema FIA y a la dinámica del sistema de detección.

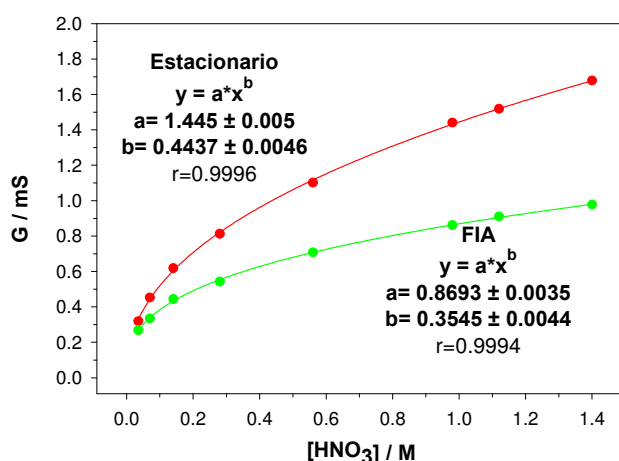


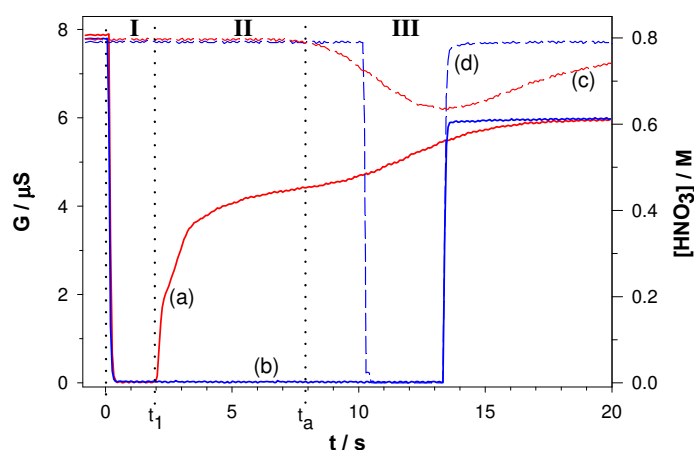
Gráfico 3-5: Calibración de la celda conductimétrica puntual

El cociente punto a punto (para una misma concentración de ácido) es constante (1.4) y es un poco inferior al valor de D obtenido inyectando una solución de CoSO_4 y utilizando un espectrofotómetro como detector (1.7). De esta forma, para independizarse de la respuesta no-lineal entre conductancia y concentración, los valores de conductancia medidos con la celda puntual serán convertidos a valores de concentración media de ácido nítrico en la celda.

Patrón de respuesta típico

El Gráfico 3-6 muestra una curva típica de respuesta obtenida mediante el ICM comparada con las obtenidas mediante la detección puntual utilizando una solución 0.75 M en HNO_3 como *carrier*. En línea llena puede observarse aquella obtenida mediante la detección conductimétrica integral y en línea punteada la respuesta obtenida con la celda conductimétrica puntual. En color rojo se grafican las respuestas que se obtienen al inyectar H_2O como muestra y en color azul la inyección de un *loop* vacío, es decir, la muestra es una burbuja de aire.

Cuando las puntas de Pt se colocan a la salida del sistema (en B, Figura 3-1), la conductancia resultante cuando se inyecta H_2O en el *carrier* nítrico disminuye a medida que la muestra atraviesa el detector y los picos aparecen invertidos respecto a los clásicos. De estos experimentos es posible determinar el tiempo en el que empieza a producirse la salida de la muestra del sistema (t_a).



$L = 65 \text{ cm}$; $l = 24 \text{ cm}$; $q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $a = 0.025 \text{ cm}$.

Gráfico 3-6: Patrón de respuesta experimental típico

La curva ICM obtenida cuando una burbuja de aire es inyectada en el sistema se muestra en el Gráfico 3-6b. En este caso, se produce una disminución drástica en la conductividad (G

$\approx 0 \mu\text{S}$) y posteriormente permanece constante en dicho valor hasta el tiempo en que la burbuja abandona el sistema en el que se recupera abruptamente la conductancia del *carrier* (asumiendo una separación entre puntas igual a la longitud del *loop* más longitud del reactor, a lo que se llamará *conductancia final*). La respuesta obtenida en este caso corresponde al comportamiento de una sustancia que viaja como un “tapón dieléctrico” y será usada para comparar los distintos perfiles obtenidos a lo largo del trabajo.

La curva (a) del Gráfico 3-6, muestra el perfil ICM para la inyección de H_2O en el sistema. Puesto que la muestra y el *carrier* presentan conductividades marcadamente diferentes, puede verse que existe un cambio repentino de la conductancia inmediatamente después de la inyección. Sin embargo, como la propiedad medida varía en función del tiempo tendiendo a la conductividad final del *carrier*, podría decirse que están cambiando las características físicas del pulso inyectado. Puede verse que aunque el pulso de muestra aún no haya abandonado el sistema (t menor que t_d), existe una variación en la conductancia que no puede ser asignada a variaciones de la masa del trazador inyectado. Luego, se puede concluir que el patrón de cambio mostrado por la detección conductimétrica integral está vinculado con la redistribución de masa dentro del sistema.

Realizadas estas observaciones y comparando las curvas llenas azul y roja del Gráfico 3-6, se pueden distinguir claramente tres zonas:

Zona I: comienza cuando se produce la inyección, observándose una caída abrupta de la conductividad producida por el pulso de agua inyectado, valor que se mantiene constante por un dado período de tiempo al que se ha denominado t_i ;

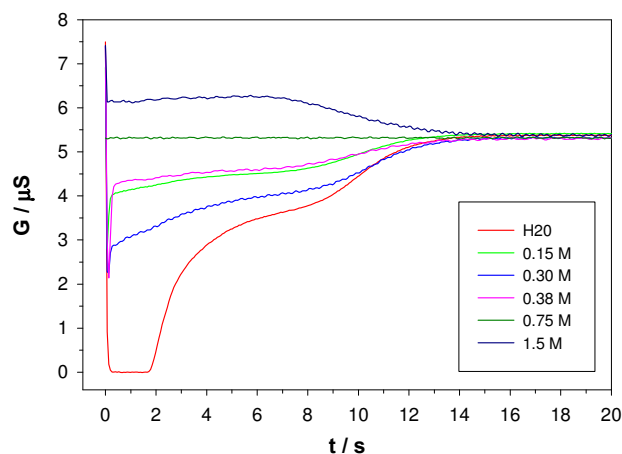
Zona II: entre t_i y t_d , cuando se inyecta agua se observa un cambio en la conductancia del sistema (relajación) que corresponde a la redistribución de masa del pulso inyectado dentro del sistema. Nótese que este cambio no es atribuible a pérdida de masa, ya que t es menor que t_d .

Zona III: a partir de t_d , se produce la salida de la muestra del sistema y se vuelve al valor final de la conductividad del *carrier*.

Efecto de la conductancia del pulso inyectado en el perfil de respuesta

Para asegurar que la inyección no produce una perturbación apreciable en las medidas, se inyecta la misma solución *carrier* (HNO_3 0.75 M) y se registra la conductancia. El Gráfico

3-7 muestra que, cuando se utiliza la solución del *carrier* como muestra no hay cambio en la repuesta obtenida, excepto la atribuible al aumento de la distancia entre las puntas de Pt por la interposición del *loop*. En el mismo gráfico se muestra el efecto cuando distintas soluciones de ácido nítrico (entre 0.15 y 1.5 M) son utilizadas como muestra.



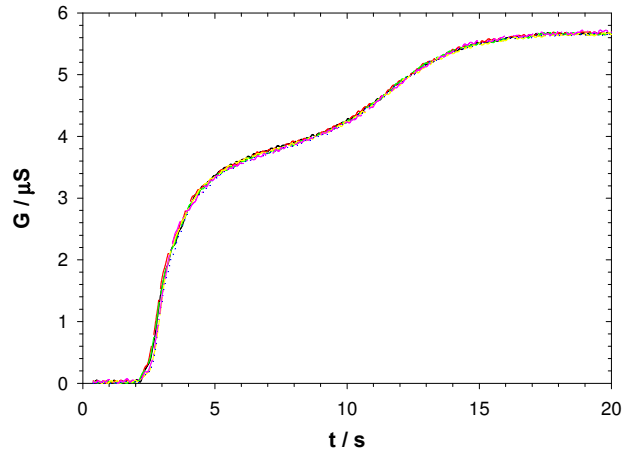
$L = 65 \text{ cm}$; $l = 24 \text{ cm}$; $q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $a = 0.025 \text{ cm}$.

Gráfico 3-7: Influencia de la conductividad específica del pulso inyectado en el perfil obtenido

Este gráfico confirma lo ya expuesto: el método es sensible a la redistribución de masa del sistema y tal sensibilidad se exalta cuanto menor sea la conductividad de la muestra comparada con la de la solución *carrier*.

Reproducibilidad del patrón de respuesta

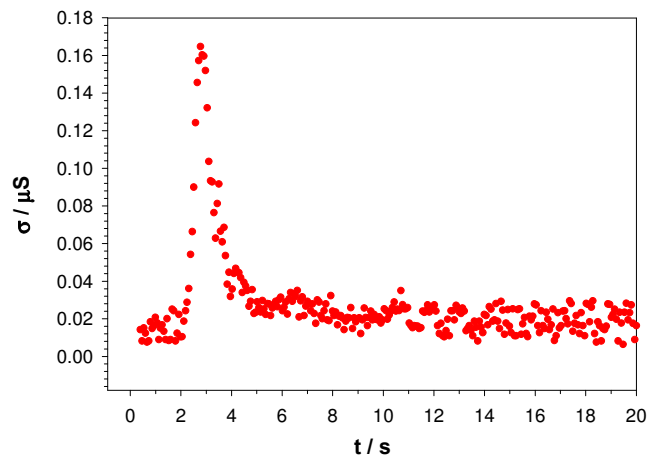
Para evaluar la reproducibilidad del patrón de respuesta obtenido se realizaron seis inyecciones en las mismas condiciones de contorno (velocidad de flujo, radio de los conductos, etc.) utilizando agua como muestra. No se observan a diferencias significativas entre las experiencias, como muestra el Gráfico 3-8.



$$L = 65 \text{ cm}; l = 24 \text{ cm}; q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}; a = 0.025 \text{ cm}.$$

Gráfico 3-8: Reproducibilidad de los perfiles obtenidos

Para obtener una estimación cuantitativa del error experimental se calculó en base a estas curvas la desviación estándar en función del tiempo. Estos resultados se presentan en el Gráfico 3-9. Como puede observarse, la desviación estándar de los datos está dentro del error experimental estimado para la adquisición de una señal estacionaria. El pico que se observa entre los 2 y los 4 segundos se debe fundamentalmente a que en la zona de la curva donde la derivada de la señal con respecto al tiempo es mayor, pequeños desfasajes en tiempo producen una mayor diferencia entre los replicados. Sin embargo, la magnitud de este error es similar al error experimental y se considera que no repercutirá desfavorablemente en la comparación entre sistemas. En el próximo capítulo, cuando se discuta el modelo propuesto para explicar este patrón de respuesta, se reanalizarán estas experiencias para evaluar la reproducibilidad del modelo (en términos de estimación de los parámetros del mismo y del error asociado a estos).



$$L = 65 \text{ cm}; l = 24 \text{ cm}; q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}; a = 0.025 \text{ cm}$$

Gráfico 3-9: Evaluación de la homocedasticidad de la reproducibilidad/

Un modelo sencillo

Hasta aquí se ha mostrado el patrón de variación típico del ICM cuando se inyectan distintas sustancias en el sistema, así como cuál es la precisión del método en función del tiempo. Antes de analizar cómo afectan al perfil cambios en las condiciones de contorno del sistema, conviene elaborar un modelo que permita explicar el perfil obtenido.

En el método estímulo-respuesta, la curva RTD se genera a partir de la llegada de los diferentes elementos de volumen que contienen al trazador inyectado a la ventana de detección localizada a una cierta distancia del punto de inyección. Como resultado de esto, es posible encontrar distintas zonas del espacio con diferentes cantidades del trazador. Independientemente del tipo de detector utilizado, es la variación del flujo de trazador en la ventana de detección la que origina la señal obtenida. De esta forma la perturbación provocada en el sistema es registrada en función del tiempo y, como consecuencia, se obtiene una curva cuyo perfil responde a los fenómenos de transporte. El peso que haya tenido la redistribución de masa en la respuesta se evidencia en el perfil de la curva obtenida. Por lo tanto, si la respuesta instrumental fuera proporcional solamente a la masa total de trazador inyectado o a una concentración promedio integrada en todo el tubo (el equivalente a diluir la masa inyectada en el volumen total del detector) la curva de respuesta a obtener sería independiente del tiempo hasta el punto en que comenzara a producirse la salida del trazador del sistema.

El método conductimétrico integral parece responder a la perturbación provocada, permitiendo registrar la evolución de la misma de forma continua en función del tiempo. De este modo, es posible atribuir los perfiles observados a cambios en la distribución espacial de la masa inyectada, asumiendo su influencia en la forma de detección utilizada. Efectivamente, la anisotropía de la conductancia hace que la misma dependa fuertemente de la dirección del campo eléctrico. La perturbación que se produzca sobre el sistema dependerá tanto de la naturaleza del perturbador (características dieléctricas) como de su disposición geométrica respecto del campo.

En estos experimentos todo el sistema FIA es un gran detector que está registrando continuamente la conductividad del sistema. De esta forma, puede afirmarse que la conductividad es una propiedad que responde a la distribución de masa del sistema, de modo que, la evolución de la distribución de la masa de agua es responsable del perfil de respuesta obtenido. Esta afirmación es corroborada al observar el perfil que se obtiene

cuando se inyecta una burbuja de aire (líneas en azul en el Gráfico 3-6). Es evidente, que en este caso no hay variación radial de velocidades ni gradiente radial de concentraciones, es decir, la burbuja avanza con un flujo tipo tapón. Este perfil rectangular podría distorsionarse en las porciones ascendentes y descendentes de producirse la difusión axial del pulso, lo que no ocurre con la burbuja de aire.

La Figura 3-2 muestra un modelo simplificado que puede explicar el patrón ICM característico. Si se supone un fluido conductor que circula por un tubo de radio a (ver Figura 3-2a) en donde se insertan dos puntas de platino separadas por una cierta distancia X entre las que se aplica una diferencia de potencial, se generará un campo eléctrico de intensidad E . Como se dijo anteriormente, la conductividad que se mide entre esas puntas dependerá de las dimensiones del conducto así como de la conductividad específica del fluido.

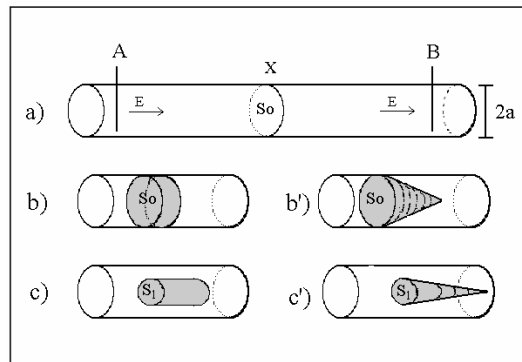


Figura 3-2: Modelo simplificado del proceso

La inyección de un dieléctrico en el sistema puede imaginarse como el reemplazo de una sección del fluido conductor por uno no conductor. Las Figura 3-2b a la c' muestran el reemplazo de un mismo volumen del fluido conductor por un fluido dieléctrico con distintas distribuciones espaciales de masa. Cuando se interpone el *loop* en el canal del *carrier*, las dimensiones del fluido reemplazado son las dimensiones del *loop* de muestra, de área S_0 y largo l (Figura 3-2b). La conductancia medida caerá marcadamente, puesto que se bloquean las líneas del campo eléctrico. Si se produce un cierto estiramiento del pulso inyectado pero alguna sección del pulso de muestra sigue ocupando toda el área del tubo, es de esperar que no haya una variación apreciable de la conductancia del sistema (Figura 3-2b'). Sin embargo, si se reduce el área del disco dieléctrico (*i.e.*, por relajación radial $r_f < a$) (Figura 3-2c y c'), la conductancia del sistema aumentará respecto del valor anterior, ya que no todas las líneas de campo están bloqueadas por el material aislante. De esta forma, puede pensarse que los cambios en la conductividad están relacionados con la

redistribución radial de masa del pulso inyectado dentro del tubo. Es de esperar que el sistema sea más sensible a cambios en la redistribución radial de masa que al estiramiento axial (*i.e.*, la conductividad medida para los casos c) y c') o b) y b') será muy parecida, pero entre los casos b) y c) será diferente)

A partir de los resultados presentados hasta ahora, puede verse claramente que la magnitud de la propiedad medida guarda una dependencia con la capacidad que tenga el perturbador de “tapar” radialmente la señal. Nótese que se quiere enfatizar la dependencia radial de la propiedad que se mide sin aludir todavía a lo que efectivamente ocurre con la muestra. Sin embargo, es claro que siempre que la geometría radial se mantenga constante, la mayor o menor concordancia de la curva de respuesta con la de la burbuja será atribuible a una mayor o menor capacidad de redistribución radial de la masa inyectada. En otras palabras, las curvas obtenidas responden al proceso de redistribución radial del perturbador dentro del tubo. En tal sentido, la conductancia en función del tiempo brinda una fotografía del sistema integrando longitudinalmente. La Figura 3-3 muestra un esquema de cómo pueden imaginarse las densidades radiales del pulso inyectado si éste se dispersa (agua) o si mantiene su identidad radial (aire).

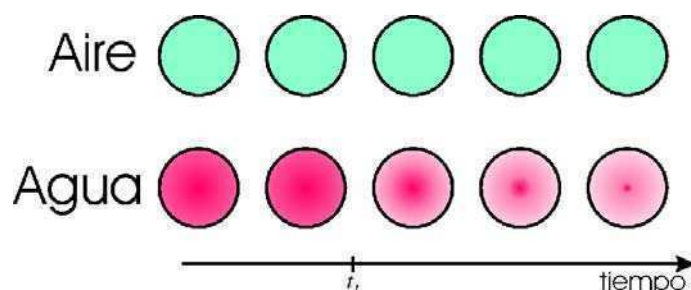


Figura 3-3: Distintos estados del sistema

Se puede ver que la conductancia medida dependerá del área cubierta por el dieléctrico. De este modo, sería posible vincular las curvas conductimétricas integradas con los perfiles FIA convencionales teniendo en cuenta que, como se discutió en el Capítulo 2, el D es un estimador de la dispersión radial de la muestra. Cuanto más se asemeje la curva conductimétrica al comportamiento de la burbuja de aire la muestra sufrirá un menor grado de dispersión radial, obteniéndose picos puntuales más altos (o D más cercanos a 1).

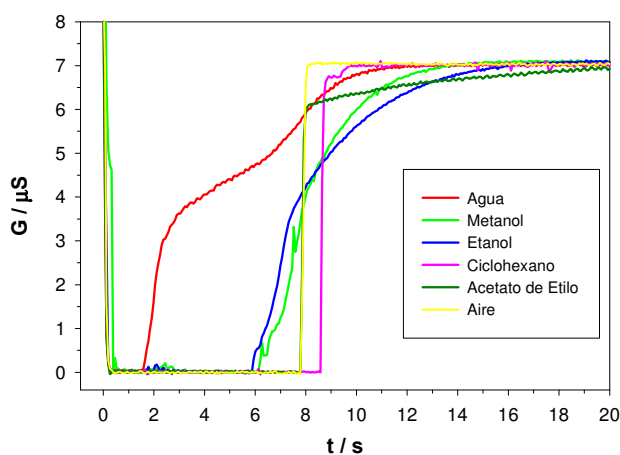
Así la zona I, que como se mencionó anteriormente responde a procesos que ocurren en la zona de inyección, se corresponde con un lapso de tiempo en el que el detector “ve” al pulso inyectado como un disco que “tapa” toda la transmisión de la señal eléctrica. En esta zona la muestra debe estar aún en contacto con las paredes del tubo. Como se ha discutido

ampliamente en el capítulo anterior, luego de la inyección ocurre una deformación axial del pulso que da lugar a la generación de gradientes radiales de concentración. La condición de contorno en flujo laminar obliga a que el fluido tenga una velocidad nula en la pared del tubo y determina el perfil del gradiente bajo el cual se producirá la relajación radial del pulso inyectado. En tal sentido, la contribución a la dispersión debida a la inyección parece tener una fuerte dependencia geométrica dada por la longitud de la pared en contacto con el fluido y eventualmente con el material de la pared, aunque este último no se analizará.

Teniendo en cuenta este modelo, se presentará brevemente la influencia del tipo de dieléctrico utilizado en la repuesta obtenida y a continuación, se evaluará la influencia de las distintas variables operacionales sobre dicha respuesta.

Influencia de las características del dieléctrico

Antes de analizar las diferentes variables, se estudió la dependencia del perfil ICM característico con la naturaleza del dieléctrico utilizado. Para ello se utilizaron agua, etanol, metanol, ciclohexano y acetato de etilo. El Gráfico 3-10 muestra la respuesta obtenida para los distintos dieléctricos utilizados. En la Tabla 3-2 se encuentran las propiedades físicas de los mismos.



$L = 50 \text{ cm}$; $l = 19 \text{ cm}$; $q = 1.02 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $a = 0.025 \text{ cm}$.

Gráfico 3-10: Efecto de la naturaleza del dieléctrico

	<i>Constante Dieléctrica</i>	<i>η (cp)</i>	<i>δ (g cm⁻³)</i>	<i>$\eta \delta$ (10⁻² cm² s⁻¹)</i>	<i>D_m en agua (10⁻⁵ cm² s⁻¹)</i>
Agua	80.36	1.00	1.00	1.00	5
Metanol	32.63	0.6	0.81	0.74	1.28
Etanol	24.3	1.2	0.79	1.52	1.24
Acetato de etilo	6.2	0.46	0.9	0.51	1
Ciclohexano	2.2	0.66	0.78	0.85	0.84

Tabla 3-2: Propiedades de los dieléctricos utilizados a 20°C

A través del Gráfico 3-10 puede concluirse que la respuesta experimental depende de la interdispersión entre la sustancia inyectada y el *carrier*. Los perfiles para el acetato de etilo o el ciclohexano son prácticamente similares al de la burbuja de aire, lo que es esperable dada la baja miscibilidad de estas sustancias en el ácido nítrico 0.75 M en solución acuosa. Considerando esta baja miscibilidad, ambos solventes sufrirán un transporte similar al flujo tapón (burbuja de aire). Los coeficientes de difusión en agua de todas estas sustancias son del mismo orden y no parecería ser la causa de las diferencias observadas, o al menos, no la única.

En todos los casos se comprobó que para obtener una respuesta reproducible debe hacerse circular la solución a inyectar por un período de tiempo significativamente más largo que el necesario para inyectar agua. Esto muestra distintas características de mojabilidad de la pared del tubo con las distintas sustancias, lo que sin duda repercute en el patrón de dispersión.

En conclusión, la respuesta experimental obtenida para cada uno de los dieléctricos ensayados muestra:

- En los casos en que la miscibilidad sustancia inyectada / agua es muy baja (acetato de etilo, ciclohexano), la interdispersión entre ambas soluciones también lo es y se observa prácticamente el comportamiento de la burbuja de aire.
- Para los dieléctricos ensayados miscibles en H₂O (metanol, etanol), la constante de acidez intrínseca del ácido nítrico cambia (menos se disociará a mayor fuerza iónica del solvente) y las medidas de conductancia se distorsionan, adoptando posiciones intermedias entre el comportamiento de la burbuja de aire y el del H₂O.

Obviamente existen otros factores que pueden llegar a modificar el perfil ICM, tales como, los coeficientes de difusión del analito en las distintas soluciones (aunque para las

sustancias utilizadas son del mismo orden), la tensión interfacial, la mojabilidad de la pared del tubo, etc. Lamentablemente, el contraste requerido para la visualización de estas influencias no es asequible con la sensibilidad de la metodología empleada.

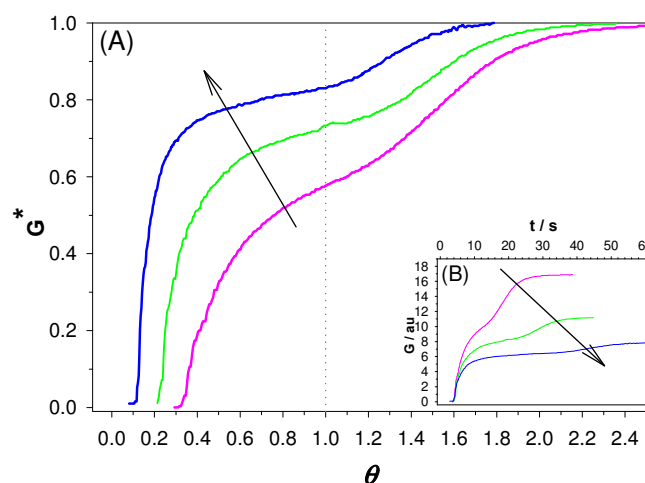
Influencia de las variables operacionales FIA

Se realizaron experiencias con el fin de evaluar la influencia de las diferentes variables FIA en el patrón de respuesta obtenido. La longitud del reactor (L), su geometría, la velocidad de flujo (q), el largo del *loop* de muestra (l) y el radio del tubo (a), fueron variados de forma univariante, con las terminales del detector ubicadas en los puntos A y B de la Figura 3-1a. Primero se mostrarán los patrones de variación encontrados, para luego discutirlos.

Para llevar a cabo un análisis comparativo se han realizado normalizaciones de los valores de G y de t como se indica seguidamente. En primer lugar, como la conductividad depende de la distancia entre los electrodos, los valores obtenidos en el eje de conductividad (eje y) se dividen por la conductividad final del *carrier*. El valor así obtenido, G^* , varía entre 0 y 1 y representa la fracción de la conductancia final del *carrier* recuperada luego de la perturbación para todo t . En segundo lugar, como el tiempo transcurrido es función de la velocidad de flujo y también del largo del reactor, el eje temporal (eje x) se normaliza dividiéndolo por el tiempo de aparición del pulso inyectado (t_0). Esta nueva variable se simboliza con el signo θ y representa la fracción del tiempo de aparición transcurrida. Valores de θ menores a 1 señalan que la totalidad del pulso inyectado permanece en el sistema.

Influencia de la longitud del reactor

En el Gráfico 3-11 se muestra cómo varían las curvas ICM cuando se varía la longitud del reactor L manteniendo constante las otras variables. Puede verse en el gráfico interno de esa figura (ejes no normalizados) que el tiempo al que empieza a recuperarse la conductancia del sistema es independiente del largo del reactor. La conductancia final de cada sistema es inversamente proporcional a la distancia entre las puntas de platino; así, los sistemas con reactores más cortos adquieren una conductancia final mayor.



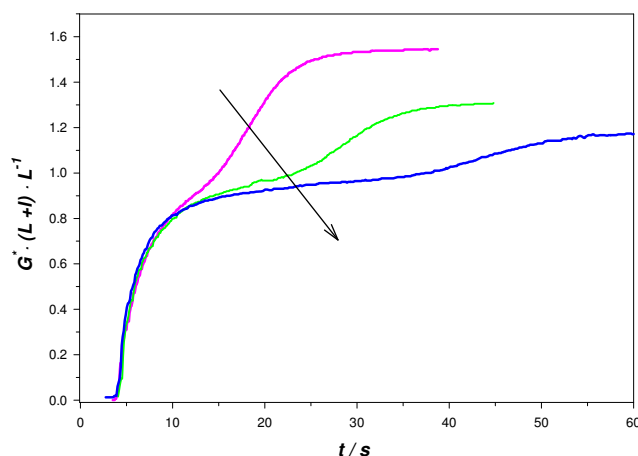
$l = 25, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, a = 0.04 \text{ cm}$, tubo recto, $L = 42, 86 \text{ y } 128 \text{ cm}$ en orden creciente según indica la flecha
(A): G^* vs θ , (B) G vs t

Gráfico 3-11: Influencia del largo del reactor

Cuando se realiza la normalización en ambos ejes, pueden observarse dos hechos interesantes. Primero, al momento de salir la muestra del sistema ($\theta = 1$), el valor de G^* es menor cuanto menor sea el largo del reactor, lo que indica una mayor preservación de la identidad del pulso inyectado. Por otro lado, a medida que disminuye el largo del reactor, el valor de θ al que se observa la relajación de la señal aumenta, hecho que puede interpretarse como una menor contribución del largo del reactor a la dispersión total.

Luego de t_i , el perfil de velocidades de los elementos de volumen del pulso inyectado tiende a hacerse más uniforme. En un primer momento se produce una caída exponencial bastante abrupta que es interrumpida de manera diferente de acuerdo al tipo de sistema estudiado. Se evidencia también que el proceso de relajación continúa de una manera más o menos lineal, tendencia que puede verse mejor en los sistemas más largos porque el tiempo de observación es mayor. La tendencia a la homogenización de las velocidades axiales produce la disminución de la velocidad en el centro de masa del pulso inyectado, con lo cual el proceso de redistribución de masa se hace fundamentalmente difusivo.

Como se explicó, la normalización de G^* es una forma de independizarse de la conductancia final del sistema. Sin embargo, este tipo de normalización presenta la desventaja de desdibujar los pesos relativos de distintas contribuciones. Por ejemplo, al cambiar el largo del reactor y al realizar la normalización a G^* cambia el peso relativo del largo reactor en la distancia total entre las puntas. Para solucionar este problema, se multiplica G^* por $(L+l) \cdot L^{-1}$, con lo que se obtiene el siguiente gráfico:



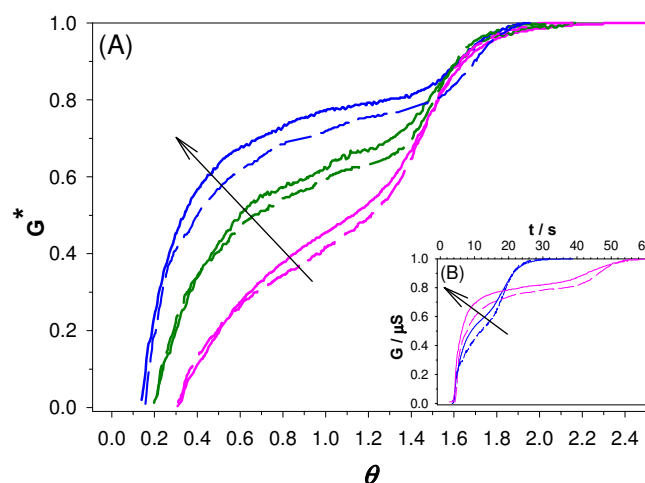
$l = 25$, $q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $a = 0.04 \text{ cm}$, tubo recto, $L = 42, 86$ y 128 cm en orden creciente según indica la flecha

Gráfico 3-12: Influencia del largo del reactor corrigiendo G^*

Como puede verse, las curvas superpuestas muestran comportamientos idénticos hasta que se produce la salida de muestra del sistema. En otras palabras, el alargamiento del tubo es un fenómeno solamente temporal, es decir, permite que la muestra se siga dispersando, pero el grado de dispersión a un tiempo dado es el mismo para sistemas de diferente largo. Aún más, el salto en la conductancia luego de que la muestra sale del sistema es más empinado y alcanza un valor mayor a medida que L disminuye. Traducido en términos de señales puntuales (en tiempo y espacio), el pico es más ancho y más alto, como se verá en breve. Si se realiza la misma corrección en el Gráfico 3-11A (G^* vs θ) las diferencias entre las curvas son menos notorias aunque no se altera la tendencia general y, obviamente, no se notará la superposición encontrada en el Gráfico 3-12 ya que t_a depende de L .

Influencia de la forma espacial del reactor

El Gráfico 3-13 muestra las curvas de respuesta para las mismas condiciones de flujo y dimensiones de las tuberías utilizando reactores de diferente geometría: rectos y helicoidales.



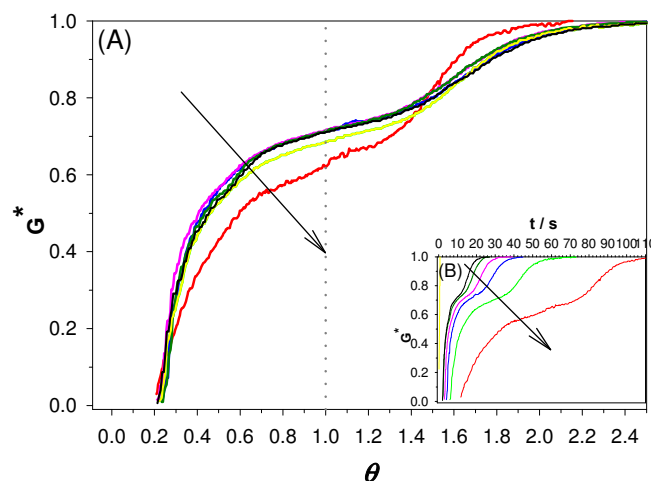
(—) Tubos Rectos, (---) Tubos en coil.
 Gráfico externo: $l = 25$ cm, $q = 0.33$ cm³ min⁻¹, $a = 0.04$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm en orden creciente según indica la flecha
 Gráfico interno: $l = 25$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹, $a = 0.04$ cm, $L = 46$ y 128 cm en orden creciente según indica la flecha

Gráfico 3-13: Efecto de la configuración espacial del reactor

Como una regla general puede decirse que todas las curvas para reactores en forma de *coil* van “por debajo” de las correspondientes a tubos rectos. En otras palabras, para un mismo valor de L , los reactores en forma de *coil* presentan un menor valor de conductancia, indicando un comportamiento más similar al de la burbuja de aire ($G^* = 0$). Esto es atribuible a la aparición de flujos secundarios en los reactores en *coil* que, como se discutió en el Capítulo 2, favorecen la transferencia radial de masa preservando la identidad de la muestra.

Influencia de la velocidad de flujo

El Gráfico 3-14 muestra las curvas de respuesta ICM obtenidas cuando se varía la velocidad volumétrica de flujo (q) manteniendo las demás condiciones invariantes.



$L = 82$ cm, $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, tubo recto, $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66$ y 2.00 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, en orden creciente según indica la flecha

Gráfico 3-14: Efecto de la velocidad de flujo

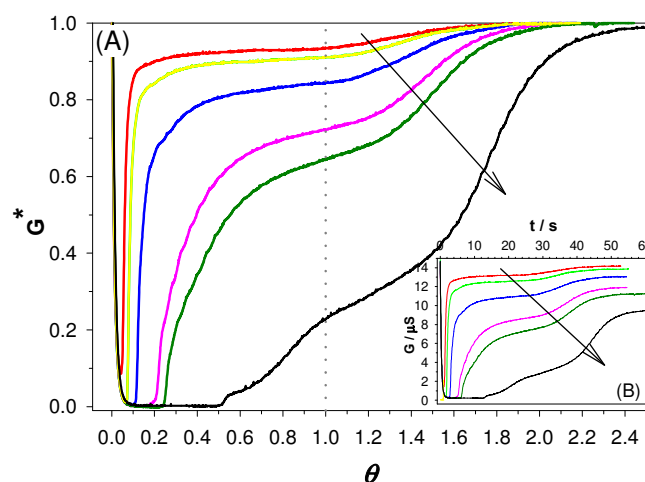
Cuando las curvas son normalizadas en el eje x , la Zona 1 se superpone para todas las condiciones ensayadas. Esto demuestra que existe una relación inversa entre t_i y la velocidad de flujo, que puede corroborarse experimentalmente. De hecho, al realizar un gráfico de $\log(t_i)$ versus $\log(\bar{u})$ se obtiene una línea recta de pendiente igual a 1,02 con $R^2 = 0,999$, siendo el producto $t_i \bar{u}$ independiente del largo y tipo de reactor. De esta forma, el estiramiento inicial axial de la muestra debe estar representado por el producto $u_{max} t_i$ que señala la distancia recorrida por la cabeza de la muestra hasta que ésta se desprende de las paredes. Este producto es cercano a la longitud del *loop* utilizada (*i.e.*, 20.48 cm para $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm), indicando que la muestra se estira aproximadamente hasta el doble de su largo inicial antes de producirse la “relajación radial” asumiendo que a para l y L es el mismo. Este resultado es concordante con las reglas empíricas que indican que el coeficiente de dispersión D tiende a un valor cercano a 1 cuando el largo del *loop* utilizado es similar al del reactor. Más aún, desde la óptica del trabajo de Li y Gao⁷⁶ discutido en el Capítulo 2, mientras que el pulso inyectado no se ensanche más que el doble de su tamaño original, la concentración máxima en una rodaja del tubo de la sustancia inyectada sigue siendo igual a la concentración original, es decir, $D = 1$.

La influencia de la velocidad de flujo en las Zona II y III no parece ser importante excepto para la velocidad de flujo más baja utilizada, la que se comporta parecido a la burbuja de aire. Como la propiedad sensada es muy sensible a cambios radiales es lógico pensar que sistemas a los que se les otorga mayor tiempo para la reposición radial de masa podrán preservar más su identidad radial. Para bajas velocidades de flujo esta diferencia es marcada y se atenúa al aumentar dicha velocidad. Esto guarda relación con lo discutido en

el Capítulo anterior acerca de los distintas dependencias encontradas entre D y q . De lo observado en estas curvas, aparece una independencia del coeficiente de dispersión con q a partir de un valor dado que está de acuerdo, no sólo con el perfil, sino también con el valor de q en el que empieza a manifestarse esta independencia ($q = 0.66 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) según Fang¹⁷.

Influencia de la longitud del loop de inyección

El Gráfico 3-15 muestra los perfiles ICM obtenidos para diferentes valores de longitud de *loop*. A partir de lo mostrado en el Capítulo 2 el comportamiento observado en este gráfico es predecible, ya que, a medida que se incrementa el largo del *loop* y éste tiende al largo del *manifold*, el sistema se aproxima al comportamiento de la burbuja de aire.



$L = 102 \text{ cm}$, $q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $a = 0.04 \text{ cm}$, tubo recto, $l = 4, 6.9, 14, 25, 33 \text{ y } 61 \text{ cm}$, en orden creciente según indica la flecha

Gráfico 3-15: Efecto del largo del *loop*

Es más, a partir de este gráfico puede observarse que, cuando se utilizan *loops* de pequeña longitud la conductividad entre t_i y t_a permanece relativamente constante. Cuando se usan *loops* largos, la relajación recién comienza a evidenciarse, por ejemplo, para $\theta = 0.5$ (la mitad del tiempo de aparición) en el caso del *loop* de 61 cm. En el período de tiempo subsiguiente la redistribución radial es significativa. Por otro lado cuando se utilizan *loops* pequeños, para el mismo valor de θ la redistribución radial de masa es casi completa.

El incremento observado en t_i a medida que se aumenta el largo del *loop* se consolida la idea de que el grado de estiramiento del pulso de muestra inyectado está relacionado con el contacto entre la muestra y las paredes del tubo. De esta forma, t_i está asociado con la dispersión axial de la muestra, la que está claramente influenciada con la relación

geométrica (S_v , a , l) de la inyección. Como se discutió al analizar la influencia de la velocidad de flujo, el producto de $u_{max} \cdot t_1$ es aproximadamente igual al largo del *loop* utilizado y puede ser relacionado con el desprendimiento de la muestra de las paredes del tubo.

Observaciones

De los gráficos presentados puede observarse que:

- Al incrementar L y para un mismo valor de θ , G^* se aproxima a 1. Esto significa que al incrementar la longitud del *manifold* el pulso de muestra se deforma más, o, en otras palabras, se aparta más de su identidad original;
- Para un cierto valor de L manteniendo las mismas condiciones operacionales, los reactores en *coil* muestran, comparados con los reactores rectos, un comportamiento más similar al que se obtiene inyectando una burbuja de aire (G^* tiende a 0);
- Cambiar la geometría del reactor (tanto su longitud o su forma espacial), manteniendo la misma velocidad de flujo, no influye en el valor de t_1 . Esto implica que t_1 no está influenciado por el tipo de reactor o su tamaño pero sí por el tamaño del *loop* de inyección
- Cuando se incrementa la longitud del *loop* de muestra, el pulso de muestra tiende a comportarse como la inyección de una burbuja de aire (patrón de flujo tipo tapón). Con largos de *loop* pequeños se observa que t_1 disminuye y que la conductividad entre t_1 y t_a permanece casi constante, a diferencia de lo que se observa al incrementar l .
- En el caso de la velocidad lineal media de flujo (\bar{u}), se encuentra que existe una relación inversamente proporcional entre t_1 y \bar{u} , puesto que al graficar el $\log(t_1)$ vs $\log(\bar{u})$ se obtiene una línea recta (pendiente = 1.02, $R^2 = 0.9995$). De esta forma, el producto $t_1 \cdot \bar{u}$ es una constante, con unidades de longitud, que puede ser entendido como el estiramiento axial de la muestra o la porción del *manifold* donde componentes de la muestra continúan “pegados” a la pared. Esta longitud equivalente depende del largo del *loop* de muestra y de la velocidad lineal de flujo pero no del tipo de reactor o de su tamaño.
- La Zona III tiene la particularidad de que la masa del sistema que se está monitoreando no es constante, por lo que la variación pronunciada que se

produce se adjudica a la pérdida de masa. A partir del instante en que comienza a producirse la salida de masa del sistema, el detector se comporta puntualmente, es decir, aparece una curva RTD de los distintos elementos de fluido inyectados.

- La simetría y la pendiente de la curva de la Zona III debe estar relacionada con el perfil del FIA convencional del mismo modo que en las curvas F (ver Capítulo 2, relación entre curvas F y RTD), ya que éstas responden al intercambio de una solución por otra. Desde este punto de vista, los factores de importancia a analizar en esta zona son: la magnitud del salto de conductancia que se produce desde t_a hasta que se recupera la conductividad del *carrier* y la pendiente con que este salto se produce.
- La magnitud del salto de la Zona III está determinada por la fracción de la conductividad del *carrier* que se haya recuperado en el proceso de relajación de la muestra. La pendiente del salto tiene que estar relacionada con el ensanchamiento sufrido por el pulso inyectado y por ende, con el ancho del pico puntual.

La posibilidad de acceder a mediciones experimentales que revelan el mecanismo mediante el cual se genera la señal FIA es alentadora. Estas observaciones no sólo son interesantes desde el punto de vista del estudio teórico de dispersión física, sino también desde el punto de vista práctico. Por ejemplo, es importante predecir cuál es la influencia del largo del reactor o del radio del tubo a la hora de diseñar los sistemas para una aplicación analítica, en particular, de la que requiera una *performance* específica.

Contribución de cada componente

Volviendo a la idea de que la forma en la que se mira el sistema se asemeja a medir la resistencia de un cable, el patrón de repuesta obtenido tendría que tener zonas dominadas exclusivamente por la inyección y zonas dominadas por el reactor. A su vez, si se colocaran las puntas de platino sólo entre los extremos de la válvula de inyección (puntos A y A' en la Figura 3-1) y sólo entre los extremos del reactor (puntos A' y B en la Figura 3-1), debería poder reconstruirse el patrón de respuesta experimental obtenido al medir entre los extremos A y B de la Figura 3-1.

Para comprobar esta suposición, se realizó la experiencia descrita en el párrafo anterior para valores preestablecidos de l , L y q . Para minimizar la influencia del cambio de conductividad debido al cambio en la distancia entre los puntos A y B por la interposición de las puntas de platino en el punto A', se colocó en este punto un segmento de conducto de la misma longitud y radio de la pieza en "T" donde se monta la punta de platino (Figura 3-1b).

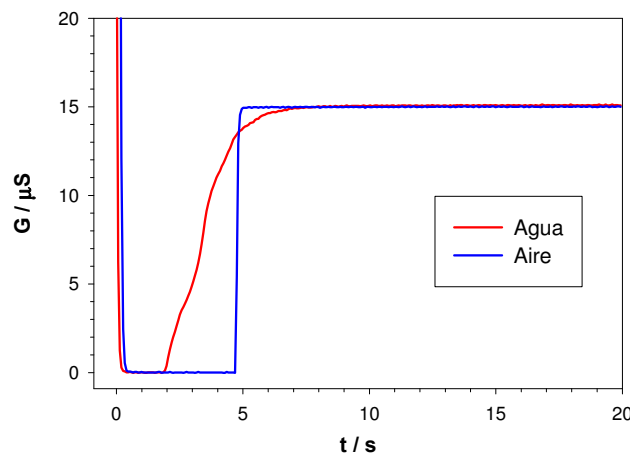
Si se mide la conductividad entre los puntos A y A' y entre A' y B, la conductancia total entre A y B se puede calcular como la conductancia resultante de dos resistencias en serie, según la Ecuación 3-17.

$$G_{A-B} = \frac{1}{\frac{1}{G_{A-A'}} + \frac{1}{G_{A'-B}}} = \frac{G_{A-A'} \cdot G_{A'-B}}{G_{A-A'} + G_{A'-B}}$$

Ecuación 3-17

Contribución del inyector

La contribución del inyector al patrón de respuesta está representada por la conductancia entre los puntos A y A' de la Figura 3-1. El Gráfico 3-16 muestra la respuesta obtenida cuando se mide la conductancia entre estos puntos cargando el *loop* con agua y con aire.



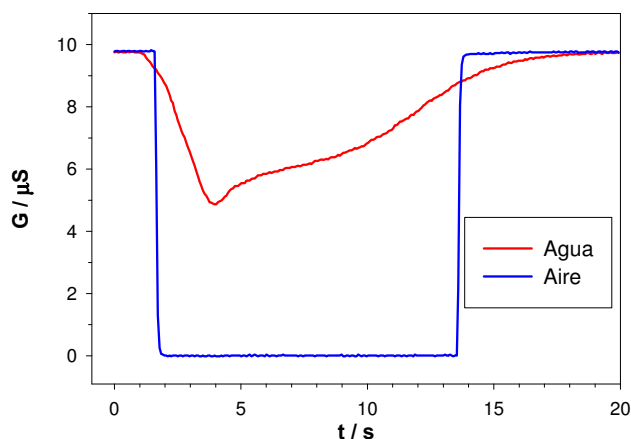
$L = 65 \text{ cm}$, $l = 24 \text{ cm}$, $a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Gráfico 3-16: Contribución del inyector

Se puede observar que la porción inicial del perfil es idéntico a los perfiles mostrados hasta ahora y corresponde a la interposición del *loop* lleno con el dieléctrico en el canal del *carrier* conductor. Puede verse también que la relajación radial producida cuando se desprende la muestra de la pared está superpuesta con la salida de la muestra de la ventana de detección.

Contribución del reactor

El efecto del reactor en la conductancia del sistema puede evaluarse midiendo la conductancia entre los puntos A' y B. El Gráfico 3-17 muestra la respuesta obtenida entre estos puntos cuando se carga el *loop* con agua y con aire.



$$L = 65 \text{ cm}, l = 24 \text{ cm}, a = 0.025 \text{ cm}, q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Gráfico 3-17: Contribución del Reactor

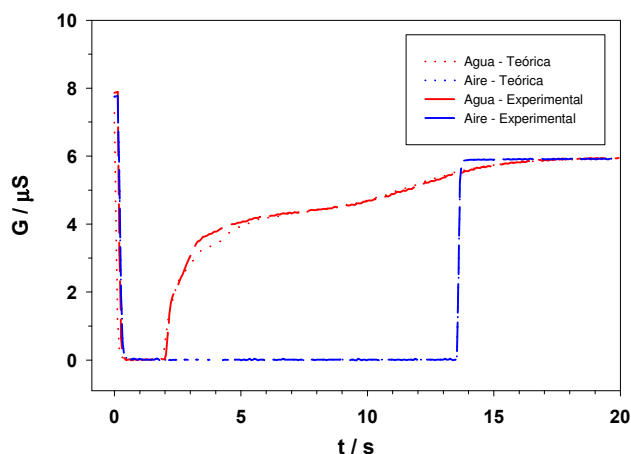
La potencialidad de esta forma de detección permite restringir la zona de observación sólo al reactor. Cuando la muestra comienza a ingresar en el mismo se produce una caída de la conductividad medida. Ésta alcanza un mínimo que corresponde al ingreso de la muestra al reactor. Luego se empieza a observar la dispersión de la misma sólo en el reactor. Posteriormente se observa la salida de la muestra de la ventana de detección.

Si se comparan los perfiles de las curvas obtenidas para la inyección de agua y de aire, puede concluirse que cuanto más parecido al flujo tapón es el transporte del pulso inyectado más pronunciada es la pendiente para la disminución de la conductividad inicial. Se comprueba experimentalmente que si se incrementa el largo del *loop*, la pendiente es similar pero el valor mínimo de conductividad es más bajo. Luego, el análisis de la magnitud de pendiente y la extensión de la caída permite evaluar críticamente los distintos modos de inyección. La observación de la dispersión en el reactor quede restringida a la ventana temporal entre el mínimo de conductividad alcanzado y t_d .

Suma de contribuciones

A partir de las curvas anteriores pueden compararse los valores de conductividad medidos experimentalmente entre los puntos A y A' con los que teóricamente deberían obtenerse aplicando la Ecuación 3-17. En el Gráfico 3-18 se muestran los valores experimentales con

puntos, mientras que las líneas representan los valores teóricos calculados a través de dicha ecuación. Puede observarse que la concordancia entre los valores teóricos y experimentales es muy buena tanto cuando se inyecta agua como aire. Si bien existe una desviación entre los 3 y 5 segundos cuando se utiliza el agua como muestra, ésta puede explicarse como resultante de la perturbación que pueden producir las puntas de platino sobre el bolo de muestra, aunque se puede considerar poco significativa.



$$L = 65 \text{ cm}; l = 24 \text{ cm}; a = 0.025 \text{ cm}; q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Gráfico 3-18: Suma de contribuciones

Observaciones

De los gráficos anteriores puede observarse que una respuesta similar a la de la *zona I* (Gráfico 3-6) se obtiene cuando se colocan las puntas de Pt en los puntos A y A', mientras que un perfil similar al de la Zona II se obtiene para tiempos mayores a t_i cuando las puntas se colocan en A' y B. Luego, es posible reflejar el efecto de los parámetros operacionales en los procesos que ocurren en los componentes individuales del sistema en flujo, así como calcular el comportamiento del pulso inyectado en todo el sistema a partir de la medición de lo que sucede en cada componente.

La posibilidad de “disectar” el proceso dispersivo en zonas (presentada en este trabajo por primera vez) brinda una excelente oportunidad de evaluar sistemas entre sí de acuerdo a la *performance* de cada uno de los elementos que lo componen. Además, la extracción de información sobre el proceso dispersivo a partir de estas curvas no está afectada por la dispersión debida al detector (celda de volumen nulo), lo cual es una ventaja que sólo un sistema de este tipo puede brindar. Se han realizado muchos intentos por estudiar las contribuciones de las diferentes partes del sistema a la dispersión total. El trabajo de Johnson *et al.*⁸⁰ dedicado al estudio de la varianza debida a la inyección es un ejemplo.

Con este sistema es posible aislar la parte de interés y estudiar los factores que la afectan sin necesidad de observar las otras partes.

La explicación respecto del perfil observado en estas curvas puede basarse en la descripción del proceso dispersivo que realiza Vanderslice *et al.*¹⁵.

En la *zona I* predomina el desarrollo del perfil de concentración debido al perfil de velocidades parabólico generado bajo el flujo laminar imperante y a tiempos tan cortos que la contribución de la difusión es despreciable y el pulso inyectado bloquea la señal eléctrica ($G^* = 0$). Mientras continúa la distorsión axial, el sistema sigue detectando un valor bajo de conductancia basal. Sin embargo, es claro que la distorsión axial genera un gradiente radial de concentraciones. Cuando el gradiente alcanza un valor crítico, comienza el proceso de reposición radial de masa que consiste en el transporte difusivo de materia desde las paredes hacia el centro. De esta forma, t_r puede asociarse al máximo estiramiento axial del pulso de muestra antes que éste abandone las paredes del tubo y debe estar asociado directamente al *tailing* del pico FIA.

En la *zona II* predomina la relajación radial. El cambio de conductividad depende del sistema y de sus parámetros operacionales, como ser el coeficiente de difusión de las especies y las características físicas del sistema como el radio del tubo, el largo del reactor, la velocidad de flujo, etc. El transporte direccional tiene una contrapartida adireccional que se podría tomar como una componente difusiva que produce como resultado una atenuación de la variación de la propiedad medida.

Por lo recién mencionado, esta zona es particularmente sensible a las variaciones radiales de la distribución de masa del pulso inyectado.

Como se describió en el Capítulo 2, los números adimensionales se utilizan para caracterizar sistemas en flujo y entre ellos, el Fourier ($\tau = D_m t u^2$) y el Peclet radial ($Pe_r = \bar{u} a D_m^{-1}$) definen la zona de validez de las distintas soluciones a la ecuación difusiva-convectiva. Al calcular estos parámetros para distintos radios de tubo y largos de reactor, pero manteniendo constante el largo del *loop*, se obtiene que los perfiles conductimétricos se acercan al de la burbuja de aire cuando se incrementa τ disminuyendo el radio del tubo (Gráfico 3-19).

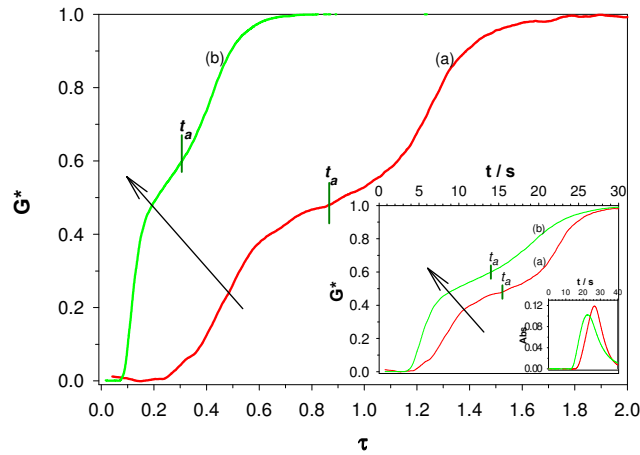
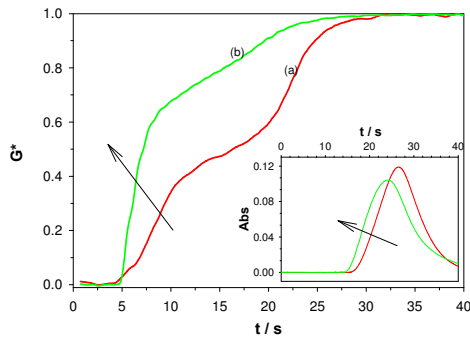


Gráfico externo: G^* vs τ ; Gráfico Interno: G^* vs t y Abs vs t ; $a = 0.025$ y 0.040 cm, en orden creciente según indica la flecha
Tubos rectos, manteniendo constante t_a y el volumen de inyección entre las experiencias (a) y (b).
(a) $L = 137.5$ cm, $l = 52.4$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹; (b) $L = 46$ cm, $l = 18.9$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹

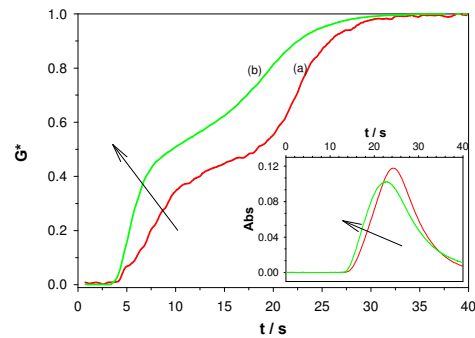
Gráfico 3-19: Efecto del radio del tubo

Se podría pensar a esta altura si es necesario utilizar el mismo diámetro de los tubos para el reactor y el *loop*. Por ejemplo, el trabajo de Stone y Tyson⁵² citado en el Capítulo 2 analiza el efecto del radio del *manifold* en la señal obtenida manteniendo constante el radio del *loop* de inyección, lo que significa que dichos autores asumieron *a priori* que esta diferencia entre radios no influye en sus resultados. El Gráfico 3-20 y el Gráfico 3-21 muestran el efecto de cambiar el radio del reactor para *loops* de 0.05 y 0.08 cm de d.i. respectivamente, tratando de mantener (al variar el radio) el volumen del *loop*, el volumen de reactor así como el flujo volumétrico del *carrier* relativamente constantes.



$l = 52.4$ cm, $a_{loop} = 0.025$ cm; $q = 1.0$ cm³ min⁻¹,
 $a_{reactor}$ en orden creciente según indica la flecha
(a) $L = 137.5$ cm, $a_{reactor} = 0.025$ cm; (b) $L = 46.0$ cm, $a_{reactor} = 0.040$ cm

Gráfico 3-20: Efecto del radio del reactor ($a_{loop} = 0.025$ cm)



$l = 18.9$ cm, $a_{loop} = 0.040$ cm; $q = 1.0$ cm³ min⁻¹,
 $a_{reactor}$ en orden creciente según indica la flecha
(a) $L = 137.5$ cm, $a_{reactor} = 0.025$ cm; (b) $L = 46.0$ cm, $a_{reactor} = 0.040$ cm

Gráfico 3-21: Efecto del radio del reactor ($a_{loop} = 0.040$ cm)

En estos gráficos puede observarse que la curva conductimétrica obtenida se asemeja más a la de la burbuja cuanto mayor es la capacidad del pulso inyectado de “llenar radialmente” el reactor, disminuyendo G . De hecho, cuando un *loop* de $a = 0.025$ cm se inyecta en un reactor de radio mayor (Gráfico 3-20 verde), si bien hay un acortamiento del estiramiento

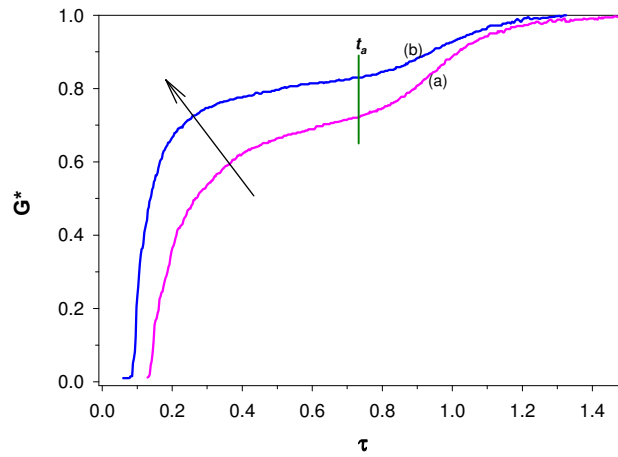
axial de la muestra desde el punto de vista de la geometría de inyección, las líneas de campo eléctrico no se tapan completamente y, desde el punto de vista de la preservación de la identidad de la muestra, se produce un aumento en las distancias radiales y una disminución de la reposición radial de masa que deviene en un sistema más disperso (ver analogía con la curva verde en el *inset* del Gráfico 3-20). Si se analiza el Gráfico 3-21, la inyección de un *loop* de radio 0.04 cm en una tubería de reacción de $a = 0.025$ cm (curva roja) presenta una menor dispersión que la obtenida cuando ambos tubos tienen el mismo radio pero igual al de valor mayor (0.04 cm, curva verde). Nuevamente, si bien la muestra se estira axialmente en la zona de reacción, el perfil parabólico de velocidades desarrollado genera un gradiente de concentración pronunciado, las distancias radiales se acortan y la reposición de masa mejora deviniendo en un acercamiento al ICM de la burbuja.

En resumen, el comportamiento más similar al de la burbuja de aire se obtiene para el caso de radios de tubería idénticos (*loop* y reactor) y lo más angostos posible compatibles con el sistema de propulsión convencional. Además, es preferible no cambiar el radio de las secciones del *manifold* al aplicar el ICM. La literatura ha obviado la contribución de la geometría de la inyección a la dispersión, sin embargo, a partir de las experiencias puede verse que no es lo mismo realizar la inyección utilizando un *loop* de 0.05 o de 0.08 cm ya que, aunque el volumen de inyección sea el mismo, tanto la dispersión radial como la axial son menores en el primer caso.

De esta forma es conveniente utilizar tubos de pequeño diámetro tanto para el *loop* como para los reactores para minimizar la dispersión física, pero por diferentes motivos. La geometría que impone el *loop* de inyección puede ser considerada como la condición inicial para la dispersión en el reactor y determina la extensión de la Zona I. En este sentido es preciso aclarar que si bien en los *loops* de radio menor el valor de t_i es similar a los de mayor radio, el perfil de velocidades es diferente, lo que implica que la deformación geométrica en ambos es también distinta. Todas estas experiencias guardan concordancia con los resultados reportados por Johnson *et al.*⁸⁰ en su estudio de la influencia de la inyección en la dispersión. En este trabajo los autores señalan que la minimización del ancho de pico mediante inyecciones controladas en tiempo minimiza el *tailing* del pico FIA. Según las observaciones presentadas aquí, la estrategia utilizada por Johnson *et al.* elimina la parte del pulso inyectado que queda retardado en la pared del *loop* y que sólo contribuye al *tailing* de la señal. De esta forma, *loops* de menor radio disminuyen la Zona I y reactores de menor

radio disminuyen las distancias radiales, beneficiándose en ambos casos el proceso de preservación de identidad de la muestra.

Para un valor de τ fijo, el perfil se acerca al comportamiento tapón ideal al disminuir la velocidad de flujo (Gráfico 3-22). Estas observaciones son fácilmente explicables si se considera que la homogeneización del pulso inyectado se ve favorecida disminuyendo el Pe_r manteniendo y τ constante. En dicho gráfico se mantiene constante t_a que es equivalente a mantener constante el tiempo de residencia. Esto implica que cuando se necesitan tiempos de residencia largos, para tubos rectos, es mejor disminuir la velocidad de flujo antes que incrementar la longitud del reactor.



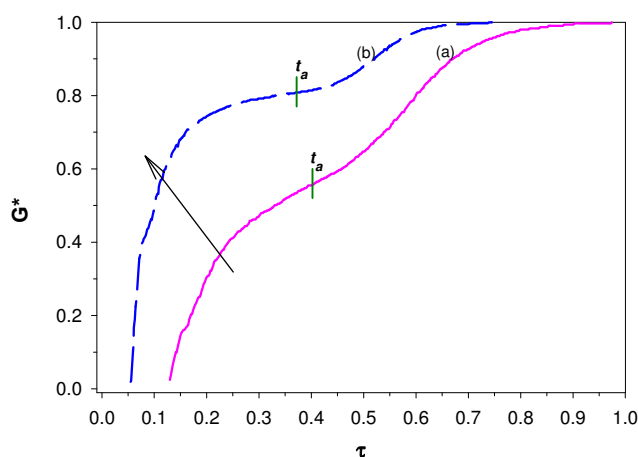
Tubos rectos, manteniendo constante t_a entre las experiencias (a) y (b), cambiando L y q
 $q = 0.66$ y $1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ en orden creciente según indica la flecha
 (a) $L = 42 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$, $a = 0.040 \text{ cm}$; (b) $L = 128 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$, $a = 0.040 \text{ cm}$.

Gráfico 3-22: Efecto de L y q manteniendo t_a

Sin embargo, esta estrategia no es apta para reactores anudados o en *coil*, puesto que se pierde la formación de perfiles secundarios en los que se basa el control de la dispersión en dichos reactores. No obstante, cabría pensar en la consecuencia de trabajar con tubos rectos cortos a bajas velocidades de flujo en lugar de tubos en *coil* largos a velocidades de flujo mayores. El Gráfico 3-23 provee evidencia experimental importante sobre este punto para dos sistemas donde t_a es prácticamente el mismo.

Con el objetivo de mantener t_a constante y el flujo volumétrico bajo ($q = 0.66 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) se alargó el reactor a 128 cm tal como se muestra en el Gráfico 3-22(a). En el caso de tubos en *coil* se aumentó q ($2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), reduciéndose concordantemente L para dejar al sistema en condiciones óptimas de operación. Se observa claramente que la reposición radial de masa es mayor en el tubo recto a velocidades de flujo bajas. Nótese que el mayor cambio de señal entre t_a y la completa salida de la muestra del sistema, redundará necesariamente en

un mayor alto de pico para el caso (a). Sin embargo, el ancho del pico pareciera ser también mayor (nótese que la extensión de t_l para el caso (a) es mucho mayor que para el caso (b)). La capacidad de análisis sobre estos puntos se extenderá en el próximo capítulo, cuando se presenten herramientas de evaluación y cuantificación de estas magnitudes.



$q = 0.66$ y $1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ en orden creciente según indica la flecha
 (a) $L = 42 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$, $a = 0.040 \text{ cm}$; $q = 0.66 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; tubo recto;
 (b) $L = 128 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$, $a = 0.040 \text{ cm}$, $q = 2.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, tubo en *coil*.

Gráfico 3-23: Comparación entre reactores rectos y en *coils* manteniendo t_a

Los resultados mostrados confirman las predicciones teóricas sobre el mecanismo de la transferencia de masa radial. La difusión radial es más significativa que la axial en el proceso dispersivo bajo las condiciones utilizadas comúnmente en FIA. Como se ve, este método, a diferencia del tradicional de estímulo-respuesta, permite elucidar el comportamiento del pulso inyectado en función del tiempo dentro del sistema en flujo.

Hacia un nuevo estimador de la dispersión: IDQ y SPDQ

En el Capítulo 2 se analizaron los distintos estimadores utilizados en el literatura para caracterizar la dispersión de los sistemas en flujo. Entre ellos, el coeficiente D de Růžička y Hansen es uno de los más utilizados, pero por si solo no provee información suficiente para la caracterización completa de un sistema, ya que sólo evalúa la dispersión en el máximo del transiente. De esta forma no tiene en cuenta los procesos que le acontecen al pulso de muestra desde que es inyectado hasta que alcanza el detector ignorando las contribuciones a la señal FIA del inyector, el reactor y el detector. Estas contribuciones son importantes al momento de diseñar un sistema en flujo y maximizar su *performance*. Como dicho coeficiente se basa en determinar la concentración promedio de la muestra en una sección transversal del fluido, se lo ha asociado a la estimación de la dispersión radial⁸².

Las experiencias descritas en este Capítulo muestran que la metodología implementada genera evidencia experimental sobre los procesos que ocurren en el sistema y sobre el grado de dispersión física. De esta forma, un nuevo estimador de la dispersión puede definirse contrastando los perfiles ICM obtenidos a través de la inyección de agua y de una burbuja de aire. El segundo perfil de respuesta corresponde a una sustancia que se transporta según un “flujo tapón”, manteniendo constante su concentración en todo el volumen que ocupa y, específicamente, constante en una sección transversal de fluido. En cambio, el primer perfil corresponde a una sustancia que sufre una redistribución de masa dentro del conducto. Considerando estos comportamientos, la dispersión física de un sistema puede ser evaluada en términos de cómo se desvía el perfil ICM de la inyección de H₂O respecto de la inyección de aire (en ausencia de dispersión física).

En este punto es importante ver entre qué valores de G^* se encuentran los posibles extremos de dispersión. En el caso de dispersión mínima, la muestra posee una distribución radial de masa homogénea igual a la inyectada; luego el valor de G^* debe ser cero. En el caso de máxima dispersión, se puede considerar que:

- a) En cualquier rodaja aislada del sistema, la concentración de muestra tiende a cero, con lo cual $G^* = 1$;
- b) G^* para la máxima dispersión se corrige por diferencias de L y l para distintos *manifolds*, haciéndose igual a: $G^* = 1 \cdot \frac{L}{L+l}$

Estas dos expresiones son equivalentes si se recuerda los considerandos del Gráfico 3-12, donde se analizó la influencia del largo del reactor en el perfil ICM. Cuando se comparan sistemas donde no se cambia ni el largo del reactor ni el del *loop* y se considera que la medida conductimétrica “mira” una rodaja del sistema, la máxima dispersión se obtendrá cuando la concentración de la muestra en dicha rodaja sea despreciable (tiende a cero). Luego, el valor de G^* para la máxima dispersión será 1. Pero cuando se comparan sistemas donde una de estas longitudes es variada, G^* sigue dependiendo de la relación entre el largo del reactor y la distancia total entre las puntas de platino ($\approx L + l$), por lo que la máxima dispersión debe corregirse por $L \cdot (L + l)^{-1}$. Por este motivo, la forma más general de definir el estado de máxima dispersión (G_{dm}^*) es el de la opción b), definiendo:

$$G_{dm}^* = 1 \cdot \frac{L}{L+l}$$

Ecuación 3-18

Nótese que si se realiza esta corrección no debe corregirse el G^* del pulso inyectado, ya que se estaría aplicando erróneamente una corrección doble.

Por otro lado existen dos formas de utilizar esta información. Una es generando una descripción instantánea de la dispersión del sistema comparando el valor de G^* para la inyección de agua y de aire a través de:

$$SPDQ(t) = \frac{G_{dm}^*}{G_{dm}^* - G_{H_2O}^*(t)} = \frac{1 \cdot L \cdot (L+l)^{-1}}{1 \cdot L \cdot (L+l)^{-1} - G_{H_2O}^*(t)} = \frac{1}{1 - G_{H_2O}^*(t) \cdot \frac{(L+l)}{L}}$$

Ecuación 3-19

Este coeficiente, al que se denominó SPDQ (*single point dispersión quotient*), estima la dispersión del sistema en un instante sin importar la historia del proceso dispersivo desde que el pulso fue inyectado. Este estimador tiende a 1 a medida que G^* tiende a cero y a infinito a medida que la dispersión del sistema aumenta (G^* tiende 1). Según el modelo presentado en la Figura 3-3 este cociente equivale a dividir el área del tubo por el área “tapada” por el dieléctrico. Nótese además que la transformación $(L + l) \cdot L^{-1}$ es la misma que se utilizó en el Gráfico 3-12.

Por otro lado, se ha remarcado que la dispersión es un *proceso*, lo que implica que debería analizarse su evolución a partir del momento mismo de la inyección. Así, se puede definir un nuevo coeficiente que tiene en cuenta estos perfiles integrales. Este nuevo coeficiente se obtiene como el cociente del área subtendida entre 0 y un tiempo genérico t (siempre que $t < t_d$) para la curva ideal (burbuja de aire) y para la curva correspondiente a la inyección del dieléctrico (ver ambas en la Figura 3-4).

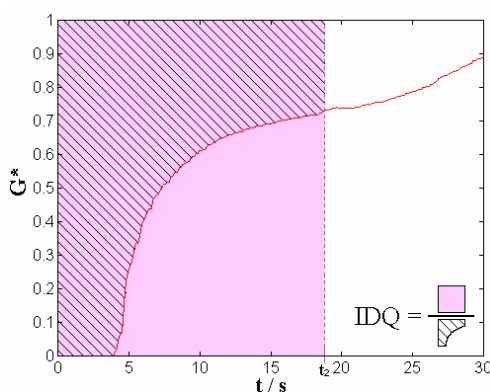


Figura 3-4: Definición del IDQ

Este nuevo coeficiente lleva el nombre de IDQ (*integrated dispersión quotient*) y su expresión matemática en función del tiempo es:

$$IDQ(t) = \frac{t \cdot G_{dm}^*}{t \cdot G_{dm}^* - \int_0^t G^*(t) \cdot dt}$$

Ecuación 3-20

De esta forma el IDQ se aproxima a la unidad a medida que el sistema se acerca al comportamiento de la burbuja, indicando el grado de desviación respecto de la idealidad. Si este coeficiente se evalúa en t_w , se estará estimando la dispersión del sistema en el momento en que se empieza a generar la señal del FIA convencional, pudiéndose comparar con el D . Nótese que este estimador carece de sentido para todo $t > t_w$ puesto que la propiedad sensada se hace dependiente de la masa de muestra remanente en el sistema.

Influencia de los distintas variables del sistema

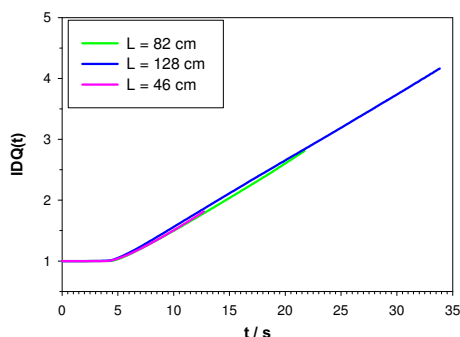
Cuando se intentaron obtener valores de SPDQ para los distintos sistemas ensayados se encontró que dicho coeficiente diverge a medida que el tiempo tiende al tiempo de aparición del pulso inyectado (t_w). Experimentalmente se comprueba que G^* tiende a $L \cdot (L + b)^{-1}$ a medida que t tiende a t_w , lo que justifica dicha divergencia, como surge de la Ecuación 3-20. Por otro lado esto provoca que los valores de SPDQ sean significativamente mayores en comparación con IDQ y D .

Si bien no existe razón para que estos coeficientes adquieran valores similares, la divergencia con t de SPDQ es una desventaja desde el punto de vista analítico: no es útil tener un estimador de dispersión que diverge en t_w , puesto que éste es el punto de mayor importancia a la hora de diseñar sistemas de análisis. Sin embargo, la excelente respuesta exhibida por el IDQ frente al cambio de las distintas variables (que se mostrará en las siguientes secciones) y la divergencia del SMDQ resaltan la concepción de la dispersión (y de su estimación) como un *proceso* y no como un hecho puntual.

Longitud del reactor

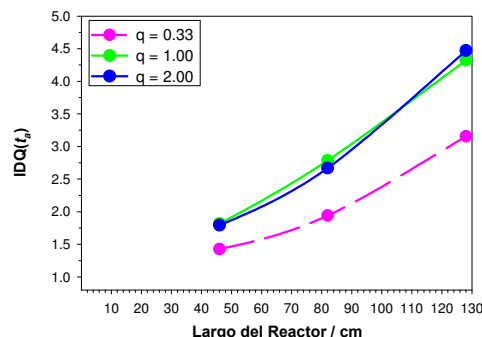
Como se enfatizó en la definición de IDQ, este coeficiente puede evaluarse en función del tiempo. El Gráfico 3-24 muestra esta dependencia, manteniendo constante la velocidad de flujo: el alargamiento del reactor es un fenómeno solamente temporal que permite a la

muestra seguir dispersándose, pero la dispersión a un tiempo dado es independiente del largo del reactor. De esta forma, si se determina el IDQ para un reactor largo, se puede conocer la dispersión que tendrá cualquier reactor de longitud menor.



Cálculos realizados a partir de los valores del Gráfico 3-11: Tubo recto, $l = 25$, $q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $a = 0.04 \text{ cm}$, $L = 42, 86$ y 128 cm

Gráfico 3-24: IDQ vs t para distintos L



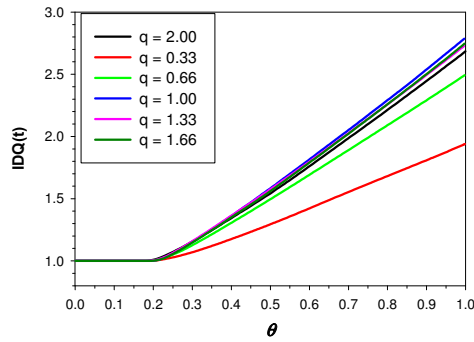
Condiciones: $l = 25$, $a = 0.04 \text{ cm}$, Tubo recto, $q = 0.33, 1.00$ y $2.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $L = 42, 86$ y 128 cm

Gráfico 3-25: IDQ vs L para distintos q

El Gráfico 3-25 muestra la relación encontrada entre el IDQ y el largo del reactor para distintas velocidades de flujo. Si se supone que $(\text{IDQ}-1)$ es proporcional a L^x donde x es una cierta potencia de L , la regresión $\log(\text{IDQ}-1)$ vs $\log(L)$ rendirá una línea recta de cuya pendiente se puede obtener el valor de x . Experimentalmente se comprueba dicho resultado con muy buena correlación ($R^2 > 0.9980$) en todos los casos. El exponente depende de la velocidad de flujo, encontrándose un valor de $1.58 (\pm_{95\%} 0.10)$ para $q = 0.33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ y aproximadamente $1.38 (\pm_{95\%} 0.08)$ para velocidades ensayadas superiores a $1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. El peso sobre la dispersión que tienen los otros componentes del sistema parece influir en este exponente, ya que el mismo difiere de las dependencias halladas con D por Ružička y Hansen ($x \approx 0.101$)¹³ y de la encontrada con los datos experimentales presentados en el Capítulo 2 (que genera un valor de 0.70).

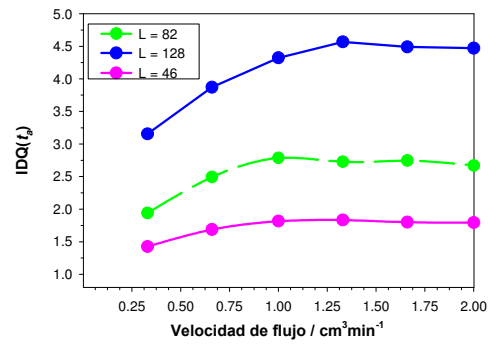
Velocidad de flujo

El Gráfico 3-26 muestra cómo varía el IDQ en función de θ (t/t_d) para las distintas velocidades de flujo estudiadas. Como puede verse, excepto para velocidades de flujo bajas, estas curvas se encuentran prácticamente superpuestas, mostrando que la dispersión a la salida de la muestra es prácticamente independiente del flujo volumétrico a partir de cierto valor de q . Esto puede corroborarse observando el Gráfico 3-27: IDQ aumenta con la velocidad de flujo hasta un valor próximo a $1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para tubos rectos, haciéndose luego prácticamente independiente de esta variable. Esta observación está de acuerdo con lo presentado en el Capítulo 2.



Valores calculados a partir de los valores del Gráfico 3-14.
Condiciones: $L = 82$ cm, $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, tubo recto.

Gráfico 3-26: $IDQ(t_a)$ vs θ



Condiciones experimentales: $L = 46, 82, 128$ cm, $l = 25$ cm,
 $a = 0.04$ cm, tubo recto, $q =$ variable

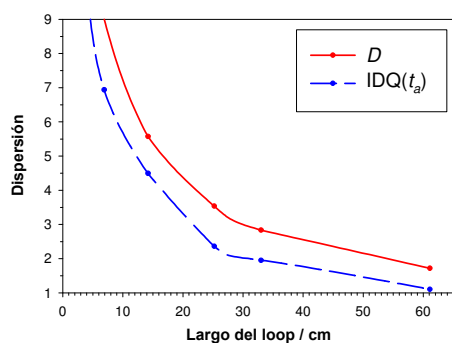
Gráfico 3-27: IDQ vs t para distintos q

Por otro lado, en todos los casos se comprueba que IDQ se desvía de la unidad a partir de θ igual a t_i/t_a . Este coeficiente (al que se referirá como θ_i) no depende de la configuración espacial del reactor ni de la velocidad de flujo, pero sí del largo del reactor, del radio del tubo y del largo del *loop* de muestra. Si se considera que θ igual a 1 representa el instante en que la muestra comienza a salir del sistema, este adimensional describe la fracción de la longitud del reactor recorrida por la cabeza del pulso inyectado.

La dependencia de θ_i con L se atribuye a que, si bien, t_i es independiente de L , t_a presenta una proporcionalidad directa con esta variable. De esta forma, L tendría una dependencia inversamente proporcional con θ_i , lo que se confirma experimentalmente ya que la regresión $\log(\theta_i)$ vs. $\log(L)$ rinde una línea recta de pendiente próxima a 1 ($0.95 \pm_{95\%} 0.08$, $R^2 = 0.9950$). Como se mostró anteriormente t_i depende del largo del *loop* y del radio del tubo. Así, la pendiente de la regresión lineal entre L y θ_i^{-1} ($R^2 = 0.9961$) representa la distancia en que la muestra se estira manteniendo la concentración inicial en una rodaja transversal de la misma (al igual de lo que sucede en el tipo flujo tapón). Para el caso de un *loop* de 25 cm y $a = 0.04$ cm dicha pendiente vale $16.9 \pm_{95\%} 2.1$ cm lo que representa el 70% del l inicial.

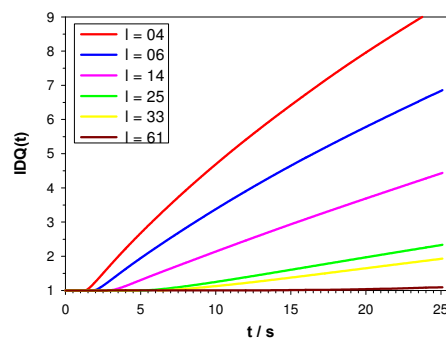
Longitud del loop de inyección

Una comparación entre el coeficiente de dispersión D y el $IDQ(t_a)$ para un mismo sistema se ve en el Gráfico 3-28. Ambos parámetros estiman la dispersión radial de la muestra y exhiben la misma tendencia.



Valores calculados a partir de los valores del Gráfico 3-15.
 $L = 102$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹, $a = 0.04$ cm, tubo recto.

Gráfico 3-28: Comparación entre $IDQ(t_a)$ y D en función de l



Valores calculados a partir de los valores del Gráfico 3-15.
 $L = 102$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹, $a = 0.04$ cm, tubo recto.

Gráfico 3-29: $IDQ(t)$ para distintos l

Es preciso aclarar que en los valores obtenidos por la medición convencional está incluida la contribución de la dispersión debida al detector. En el caso de la detección conductimétrica integrada la contribución del detector a la dispersión es despreciable (volumen prácticamente nulo). De esta forma pueden justificarse los menores valores calculados para $IDQ(t_a)$.

El Gráfico 3-29 muestra la variación de IDQ en función del tiempo para distintos *loops*. Se ve claramente la gran influencia del volumen de inyección en la dispersión, no sólo en el valor de tiempo en que empieza a alejarse del comportamiento ideal (dependencia de t_i con l), sino también en la forma en que crece la dispersión en función del tiempo: para *loops* cortos este crecimiento es dramático disminuyendo su importancia a medida que se incrementa tal longitud. Por otro lado se comprueba la dependencia de l con t_i .

Relación entre longitud del loop y del reactor

Como se discutió en el Capítulo 2, el coeficiente D tiene una dependencia exponencial decreciente con el aumento del volumen de inyección. Sin embargo, considerando las observaciones de Stone y Tyson⁵², el volumen de inyección puede ser representado por el peso del *loop* en las dimensiones del reactor, ya que estos autores encuentran que sistemas con la misma proporción *loop* a reactor presentan D similares. Razonando de igual manera para el caso del IDQ y, habiendo comprobado la misma tendencia en el comportamiento de ambos (Gráfico 3-28), se puede escribir que

$$\frac{1}{IDQ(t_2)} = 1 - e^{-K \cdot \frac{l}{L}} = 1 - e^{-\left[\frac{0.693}{\left(\frac{l}{L} \right)_{1/2}} \right] \left(\frac{l}{L} \right)}$$

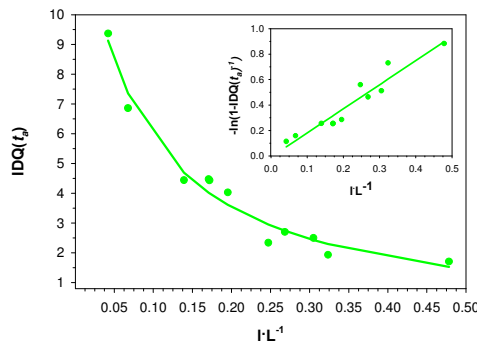
Ecuación 3-21

De la misma forma que para D , esta expresión se puede linealizar tomando el logaritmo:

$$\log \left(1 - \frac{1}{IDQ(t_a)} \right) = -K \cdot \frac{l}{L} = - \left[\frac{0.693}{\left(\frac{l}{L} \right)_{1/2}} \right] \cdot \left(\frac{l}{L} \right)$$

Ecuación 3-22

El Gráfico 3-30 muestra el ajuste realizado sobre los datos experimentales.



$a = 0.04$ cm, tubo recto.

Gráfico 3-30: IDQ vs $l \cdot L^{-1}$

Si bien los datos presentan una dispersión importante, que se refleja en los R^2 obtenidos (del orden del 0.9300), la tendencia general es buena. Utilizando la Ecuación 3-22 puede obtenerse el valor de $(l \cdot L^{-1})_{1/2}$ que rinde en este caso un valor de $0.366 (\pm_{95\%} 0.081)$ que concuerda con lo observado en el Gráfico 3-30.

Observaciones

De lo presentado hasta aquí puede verse que el IDQ es un estimador de la dispersión física del sistema y las distintas variables operacionales influyen sobre él en forma similar a lo que ocurre con el D . Sin embargo existen ciertas ventajas al utilizar IDQ:

- El IDQ se puede evaluar continuamente en función del tiempo (el D solo puede ser evaluado en función del tiempo de residencia del sistema FIA particular).

- La posibilidad de seguir al sistema en función del tiempo permite detectar el cambio puntual producido y no el efecto en la envolvente final de todos los procesos.
- EL IDQ permite evaluar la dispersión para cualquier largo de reactor simplemente a través de una sola curva de respuesta.
- La contribución de la detección en IDQ es despreciable.

El comportamiento similar entre IDQ y D lleva nuestro interés hacia la generación de un modelo matemático que ajuste a las curvas ICM. Es importante resaltar que no es posible generar un estimador puntual de la dispersión que sea útil para comparar cualquier sistema.

Aplicaciones analíticas

Diseño de un sistema en flujo

Teniendo en cuenta la experiencia adquirida en términos de cómo influyen las distintas variables operacionales en la dispersión, se buscó mejorar las figuras de mérito de un sistema diseñándolo de tal manera que se preserve lo mejor posible la identidad de la muestra inyectada¹⁵³. Resumiendo lo observado a lo largo del capítulo, dicha preservación se logra para un cierto valor de l , disminuyendo el radio del tubo (a), la velocidad de flujo (q) y el largo total del *manifold*.

Como sistema de prueba se escogió la determinación de Cr(VI) valiéndose de la reacción entre éste y la 1-10-difenilcarbazona puesto que se trata de una reacción de cinética rápida y de interés en diversas ramas (*v.g.*, toxicológicas y ambientales), aprovechándose además el *know how* adquirido por nuestro laboratorio en dicha determinación¹⁵⁴.

Como se mostró en el Capítulo 2, si bien la tendencia general para favorecer la mezcla entre reactivos y productos ha sido reemplazar los sistemas monolínea por sistemas con confluencia y sistemas reversos (donde la muestra se usa como *carrier* y lo que se inyecta es el reactivo), todos ellos presentan la misma sensibilidad cuando se optimizan adecuadamente. Por este motivo, se eligen los sistemas monolínea debido a que, teniendo la misma *performance*, ofrecen mayor simplicidad de diseño y facilidad de optimización y operación.

La clave del diseño fue la reducción del diámetro interno de los tubos en un sistema en línea única que implicó la reducción de escala, o miniaturización, del sistema. Si bien la reducción del radio del tubo ha sido aplicada con éxito en el control de la dispersión en FIA así como una estrategia para aumentar la frecuencia de análisis²⁰, requiere una instrumentación sofisticada¹⁵⁵.

Recientemente ha aparecido una serie de publicaciones^{43, 156, 157} que analizan el patrón de dispersión en tubos capilares ($a < 0.005$ cm). A pesar de que la dispersión decrece notoriamente, estos trabajos no muestran lo que sucede en presencia de una reacción química y, los que lo hacen, encuentran un grado de dispersión elevado que atribuyen a una mezcla pobre entre reactantes. Además, con miras a utilizar el sistema en forma rutinaria, la instrumentación presentada en estos trabajos es impráctica comparada con los sistemas en flujo convencionales.

A partir de estos trabajos se puede realizar una escala relativa del grado de miniaturización. De esta forma, en orden decreciente de miniaturización, se puede clasificar:

- Tecnología de microchip (μ TAS)
- reducción del radio por debajo de los $120\ \mu\text{m}$
- reducción del radio, pero $a \approx 150\ \mu\text{m}$ (como se plantea en este trabajo)

Obviamente estos límites no son marcados, ya que esta separación responde al aumento de la complejidad del sistema a medida que aumenta el grado de miniaturización. El caso extremo de los sistemas μ TAS (*micro total analysis systems*)¹⁵⁸ utilizan una tecnología de fabricación sofisticada, los principios de funcionamiento y operación cambian drásticamente, así como los componentes instrumentales (generación de flujo, detección y tratamiento de la señal¹⁵⁹). Si bien estos sistemas están revolucionando la química analítica moderna, sobre todo en el campo de las cromatografías, muestran inconvenientes en su aplicación a muestras reales, siendo éste un campo en pleno desarrollo.

En la escala intermedia, se encuentran aquellos sistemas que requieren cambios en el sistema de propulsión. Por ejemplo, para capilares de sílica fundida ($2a = 75\ \mu\text{m}$), Liu y Dasgupta⁴² utilizaron como sistema de propulsión el flujo electroosmótico, mientras que para sistemas con tubos de radio más grande ($a \approx 100\ \mu\text{m}$), Spence y Crouch^{43, 156} modificaron la bomba peristáltica aumentando el número de rodillos.

Como parte de este trabajo, se exploró la reducción del radio del tubo hasta valores en los que una bomba peristáltica convencional siga siendo apropiada como sistema de propulsión. Así, se escogieron tubos con un radio interno de 0.0125 cm que permiten trabajar a flujos bajos compatibles con las variedades comerciales estándar.

En comparación con otros estudios encontrados en la literatura, este sistema logra el mismo límite de detección (LOD) que el procedimiento en *batch* ($D = 1$) y la frecuencia analítica es mayor que la de cualquier otro informado en la literatura^{154, 160, 161}. Por otro lado, en términos comparativos, disminuye drásticamente el volumen de muestra y el consumo de reactivos^{154, 160, 161}.

Experimental

Instrumentación

Además de los instrumentos y equipos descritos en la Parte I de este capítulo se utilizó una válvula de inyección automática (Valco Instruments Co., Austin, TX, USA) y un espectrofotómetro (módulo de detección de HPLC Shimadzu SPD-AV HPLC) equipado con una celda de flujo de 8 μl y 1.00 cm de paso óptico.

Reactivos

Se usaron reactivos de grado analítico y agua de 18 $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ (MilliQ® water systems).

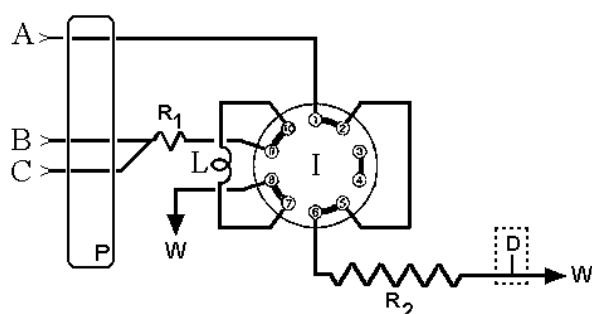
Solución estándar de Cr(VI): se preparó una solución madre de 1.000 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ de Cr(VI) por dilución de 2.8270 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck, Darmstadt, Alemania) en agua bidestilada llevando a volumen final de 1.000 L. Las soluciones estándar de trabajo fueron obtenidas por dilución apropiada de esta solución madre.

Se utilizaron también las siguiente soluciones: Solución al 1% (p/v) de 1,5-difenilcarbazida (Merck, Darmstadt, Alemania) en 0.4 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ácido nítrico, 2.0 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ácido nítrico y 1 % (p/v) de CoSO_4 (Merck, Darmstadt, Alemania) en agua bidestilada.

Procedimiento

La Figura 3-5 muestra el sistema monolínea utilizado. El canal C permite acondicionar la muestra con ácido nítrico en-línea, de modo de lograr las condiciones óptimas de la reacción. Se compararon dos sistemas de diferente radio, manteniendo la misma

configuración del sistema. El primero (Sistema I), similar al descrito por De Andrade *et al.*¹⁶¹, utiliza tubos de 0.08 cm de diámetro interno, mientras que el aquí propuesto (Sistema II) utiliza tubos de 0.025 cm d.i. Las variables operacionales (largo de reactor, velocidad de flujo, concentración de reactivos y volumen de muestra) fueron seleccionadas a fin de minimizar el LOD. Las experiencias de evaluación de la dispersión física fueron realizadas inyectando como muestra una solución al 1% de CoSO₄ ($\lambda_{max} = 520$ nm). La contribución de la detección a la dispersión fue evaluada utilizando dos celdas de flujo de diferente volumen (80 μ L y 8 μ L).



A: Solución 1% p/v de DPC en 0.4 M en ácido nítrico; B: muestra;
C: ácido nítrico para el acondicionamiento de línea de la muestra; R₁: 20 cm; R₂: 150 cm.

Figura 3-5: Sistema monolínea utilizado

Las señales fueron procesadas a través de una PC, habiéndose adquirido a través del conversor analógico Keithley® DAS-801 descrito anteriormente. Los controles de la válvula inyectora y de la bomba peristáltica fueron llevados a cabo por un programa escrito por el autor de este trabajo en MS-Visual Basic®. Esto permite la automatización del proceso de inyección, la generación de los informes gráficos y el almacenamiento de la información generada para cálculos subsiguientes.

Resultados y Discusión

La Tabla 3-3 muestra los parámetros de mérito de los sistemas optimizados: el Sistema I es una réplica del presentado en por De Andrade *et al.*¹⁶¹ y el Sistema II es la versión propuesta por el autor en la que se redujo el radio de los conductos. La mejora obtenida es evidente: la sensibilidad de la determinación bajo estudio se duplica para el Sistema II, mejorándose 18 veces el límite de detección e incrementándose levemente la frecuencia analítica. La sensibilidad del Sistema II puede considerarse óptima, puesto que es cercana a la informada para el estado estacionario ($0.049 \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{L}$)^{162, 163}.

	<i>Sensibilidad</i> ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>LOD</i> ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>f_A</i> (h^{-1})	<i>Rango lineal</i> ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Sistema I	0.019	18	120	18-2000
Sistema II	0.045	1	150	1-800
Mejora	2.2	18	1.25	----

Tabla 3-3: Comparación de las figuras de mérito. Sistema II (a reducido); Sistema I (replica del convencional¹⁶¹)

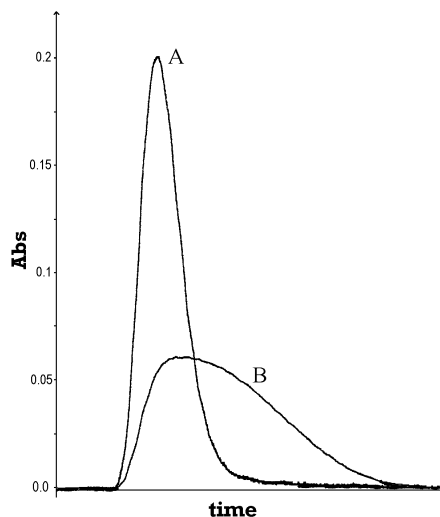
La razón principal por la que no se alcanza la señal estacionaria en el Sistema II se atribuye a la dilución que sufre la muestra “antes” de la inyección. Este paso es necesario para igualar la concentración de ácido del *carrier* y de la muestra y evitar la señal espúrea debida a la diferencia de viscosidad e índice de refracción entre reactantes (conocida como efecto Schlieren⁶⁹) que afecta dramáticamente el LOD. Si bien la dilución pudo haberse efectuado manualmente, tal operación fue desestimada por considerarse incompatible con un sistema automático de análisis.

Cuando se compara la *performance* de ambos sistemas considerando la economía de muestra y reactivos (ver Tabla 3-4), el Sistema II se hace aún más atractivo:

	<i>S_V</i> (μl)	<i>q</i> ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	<i>Conc. DPC</i> ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	<i>Conc HNO₃</i> (<i>M</i>)
Sistema I	77	1.2	0.50	0.8
Sistema II	30	0.7	0.20	0.4
Mejora	2.5	1.7	2.5	2

Tabla 3-4: Comparación de las variables del flujo del Sistema I y Sistema II

Como se discutiera en este Capítulo y el precedente, el proceso de dispersión es complejo y, en este caso contempla, aspectos físicos y químicos. Es por ello que con el fin de discriminar entre ambos se estudió un sistema sin reacción química inyectando una solución de CoSO_4 en H_2O como solución *carrier*. La comparación de los sistemas fue realizada para tiempos de residencia idénticos, ya que de otro modo, desde el punto de vista cinético no serían comparables. El Gráfico 3-31 presenta los perfiles obtenidos que concuerdan con los presentados por Spence y Crouch¹⁵⁶. Esto muestra que la reducción del volumen de todo el sistema a través de la reducción del radio del tubo provoca un aumento significativo de la altura de la señal obtenida, disminuyendo así el valor del coeficiente de dispersión. En efecto del radio del tubo en las curvas ICM ya ha sido presentado y discutido.



A: Sistema II ($a = 0.0125$ cm, Volumen celda de flujo 8- μ L); B: Sistema convencional ($a = 0.040$ -cm., Volumen celda de flujo 80- μ L). Las variables del sistema fueron elegidas de tal forma de igualar el tiempo de residencia de los sistemas.

Gráfico 3-31: Comparación de la dispersión física del Sistema I y Sistema II

En los sistemas de flujo convencionales, como se ha mostrado, el pulso de muestra inyectado se distorsiona en la dirección axial como consecuencia del perfil radial de velocidades. El comportamiento más similar al flujo tapón dependerá entonces de la contribución relativa del transporte radial de masa (esencialmente difusivo) respecto del transporte axial de masa (principalmente convectivo). Consecuentemente, la optimización del sistema puede ser obtenida sólo a través de la disminución de la velocidad de flujo o de la reducción del radio del tubo. Como muestran los resultados presentados, la segunda es sin duda una estrategia excelente, ya que permite alcanzar los niveles de dispersión deseados manteniendo la frecuencia analítica.

Nótese que la dispersión aumenta cuando se incrementan el radio del tubo y el volumen de la celda de flujo. Si se utilizan sistemas de radio más ancho ($a = 0.04$ cm) con la celda de volumen reducido ($V_{\text{celda}} = 8 \mu\text{L}$), la contribución del transporte es la principal componente de la dispersión total, no mostrando la reducción de V_{celda} mejoras significativas. Cuando se reduce el radio del tubo ($a = 0.0125$ cm) pero se utiliza una celda de flujo de 80 μL , la contribución de la detección a la dispersión total es significativa, puesto que la celda se comporta como una cámara de mezcla (la medición se lleva a cabo en toda el área de la celda). Más aún, como en la unión entre el reactor y la celda de flujo se produce un aumento del diámetro del sistema, la velocidad lineal de flujo en la celda se reduce, incrementándose el tiempo de residencia dentro de ella, que se manifiesta como un incremento del ancho del pico. Como muestra la Tabla 3-3 y el Gráfico 3-31, los Sistemas

I y II tienen tiempos de residencia similares, aunque el segundo presenta una mayor frecuencia analítica

Aunque el tema de optimización de sistemas con reacción química fue analizado tangencialmente y no es un objetivo de esta tesis, cabe sin dudas darle espacio debido a su importancia analítica. En estos casos la cinética de formación del producto está determinada por dos factores principales: la cinética de mezcla entre el analito y los reactivos y la cinética de la reacción propiamente dicha. Como se mostró en el Capítulo 2, el gradiente de concentración axial hace que el máximo de concentración de la muestra corresponda a un mínimo en la concentración del *carrier*, lo que puede llevar a un suministro inadecuado de reactivos al centro del pulso de muestra. Más aún, como describen Painton y Mottola⁷, la conversión de especies químicas (de reactivos a productos) altera los gradientes de concentración influyendo en el transporte de masa.

Los sistemas con confluencias producen una mezcla eficiente entre reactantes pero provocan una dilución de la muestra. Por el contrario, cuando se utilizan sistemas monolínea, la cinética de mezcla es un factor importante a considerar. Es por ello que los trabajos que se encuentran en la literatura tienden a aumentar la dispersión física a través, por ejemplo, del aumento en el largo de los *manifolds* para favorecer la mezcla. Claro ejemplo de esta estrategia es la subdivisión de los sistemas en flujo hecha por Ružička y Hansen¹³: los sistemas en flujo donde ocurre una reacción química tienen, en general, $D > 3$. Sin embargo, el punto clave es disminuir la dispersión física de los sistemas maximizando la difusión y suministro de los reactivos¹⁶⁴. Un ejemplo extremo es el uso de reactivos sólidos¹⁵⁴ donde la muestra no sufre dilución alguna, alcanzándose así la máxima sensibilidad, si bien esta estrategia no es adecuada para cualquier tipo de reactivo. En el caso de soluciones, se debe favorecer el flujo tipo tapón, disminuyendo la velocidad de flujo y las distancias radiales. De estas dos, al igual que en el caso de sistemas sin reacción química, la mejor opción es disminuir el radio del tubo, ya que disminuye el flujo volumétrico, disminuyendo el consumo de reactivos y aumentando la sensibilidad y la frecuencia analítica, como muestran los resultados obtenidos (Tabla 3-3 y Tabla 3-4). En cuanto al consumo de reactivos, puede verse que los valores óptimos de ácido nítrico y DPC obtenidos para el Sistema II son del orden de la mitad de aquellos empleados en el Sistema I (Tabla 3-4), lo que parecería contradecir la necesidad enunciada anteriormente de aumentar la concentración de los reactivos para aumentar la sensibilidad. Esta aparente contradicción puede ser justificada desde el punto de vista de que la fuerza impulsora de la

mezcla es el gradiente de concentración generado y no la concentración en sí. Así, se pueden incrementar los gradientes de concentración aumentando la concentración y/o disminuyendo las distancias radiales. Una evidencia experimental es el rol que juega la viscosidad en la mezcla difusiva. La técnica en estado estacionario utiliza H_2SO_4 , que muestra ser el mejor ácido para ajustar el medio de reacción. Sin embargo De Andrade *et al.*¹⁶⁰, quienes llevaron esta determinación a flujo por primera vez, encontraron resultados muy pobres con este ácido sugiriendo el uso de HNO_3 sin brindar una explicación sobre el hallazgo. Considerando que la mezcla es difusiva y que un aumento de la viscosidad produce una disminución de los coeficientes de difusión, el por qué del uso del HNO_3 resulta evidente.

A partir de estos resultados se concluye que la reducción del volumen total del *manifold* obtenida a través de la reducción del radio y del volumen de la celda produce una mayor eficiencia de la mezcla entre muestra y reactivos, lo que resulta en una mejora de las figuras de mérito de la determinación.

Otras ventajas prácticas que conviene mencionar son:

- La reducción significativa del consumo de muestra y de reactivos.
- La utilización de tubos de $a = 0.0125$ cm permite aún el empleo de bombas peristálticas convencionales.
- El sistema de detección es estándar (un módulo de HPLC)
- Se puede implementar como técnica rutinaria ya que se utilizan sistemas de inyección, propulsión y detección convencionales

La disminución del radio del tubo más allá de estos valores reduce más aún el consumo de reactivos, pero requiere una instrumentación más sofisticada.

El ICM en un sistema novedoso: el reactor oscilante

Como se mostró anteriormente, las estrategias para el control de la dispersión utilizadas hasta la actualidad (*i.e.*, reactores en *coil* o anudados) no son adecuadas para velocidades de flujo bajas. La disminución en la dispersión alcanzada utilizando tubos anudados o en *coil* en lugar de rectos es significativa a altas velocidades de flujo.

En nuestro laboratorio se generó una nueva estrategia para el control de la dispersión. La descripción de la misma puede encontrarse en la literatura¹⁶⁵, puesto que escapa al objetivo de esta tesis. Sin embargo, se señalarán sus fundamentos y los aportes del ICM al desarrollo de la misma.

Principio de operación

Este método se basa en hacer vibrar un reactor utilizando el brazo de un agitador mecánico. El brazo del agitador (Griffin and George Ltd., UK) termina en una pinza que realiza movimientos verticales (hacia arriba y hacia abajo) donde se ajustan los tubos a agitar. La frecuencia de esta agitación es variable y la amplitud está fijada por el largo del brazo del agitador. La dirección (tomando como centro de referencia el eje longitudinal del tubo) en que el fluido es perturbado dentro del reactor depende del grado de libertad que tiene éste para moverse: en tubos rígidos la dirección de la perturbación depende de cómo se posicione el reactor respecto de la dirección de movimiento del brazo (perpendicular o paralelo); para tubos no tensos el movimiento del brazo del agitador se propaga de forma azarosa a lo largo del tubo sin dirección preferencial.

Se ha observado que agitar el reactor produce cambios en la señal obtenida: el ancho del pico es reducido significativamente, el alto se incrementa y el perfil tiende a hacerse más Gaussiano, reduciéndose el *tailing*.

Estos cambios en la respuesta son más notorios al perturbar reactores rectos que reactores en *coil*. En el primer caso, existen tres formas de disponerlos y perturbarlos utilizando el sistema experimental descrito en el párrafo anterior: (a) un reactor sin tensar entre dos puntos; (b) el reactor introducido dentro de un tubo rígido; (c) el reactor tenso entre dos puntos (como si fuese una cuerda de guitarra). En todos los casos el brazo del agitador se coloca equidistante de los dos extremos del reactor. De esta forma, en el caso (a) el reactor se mueve libremente, en (b) el reactor se mueve con el tubo rígido como un todo y en el caso (c) el reactor actúa como una cuerda oscilando armónicamente. Las perturbaciones más significativas se obtuvieron en el caso (a).

Estas observaciones son justificables considerando la forma en que la perturbación se transmite al fluido. Al agitar al tubo existen dos componentes diferentes: a) el movimiento del reactor como un todo que no contribuye al control de la dispersión de la muestra; y b) el cambio interno y la deformación que sufre el reactor en función del tiempo, que sí contribuye a dicho control. Los reactores no tensos que se mueven libremente por

agitación parecen favorecer esta segunda componente. Cabe aclarar que si bien la perturbación del reactor provoca un cambio aleatorio en su forma, no afecta a la reproducibilidad de las señales analíticas obtenidas.

La perturbación de la forma del reactor en función del tiempo puede relacionarse con la forma en que se logra el control de la dispersión en tubos anudados o enrollados puesto que en estos últimos, el enrollamiento o los nudos producen cambios en la dirección de flujo, homogeneizando el perfil de velocidades. La agitación de un reactor sin tensar produce cambios repentinos y continuos de su forma con el tiempo, lo que se traduce en cambios repentinos y continuos en la dirección de flujo. Sin embargo existe una diferencia: tanto los reactores en *coil* como los enrollados producen un arreglo espacial tal que el número y frecuencia de cambios depende de este arreglo (ver Capítulo 2: factor de enrollamiento λ , número de nudos y la influencia en la dispersión) y de la velocidad media del fluido. En el caso de los reactores agitados, los cambios son función del tiempo más que del espacio: el número de veces que la dirección de flujo es alterada depende de la frecuencia de agitación y del tiempo de residencia de la muestra dentro del reactor. De hecho las mejoras más significativas se observan cuando la velocidad de flujo dentro del reactor es baja¹⁶⁵.

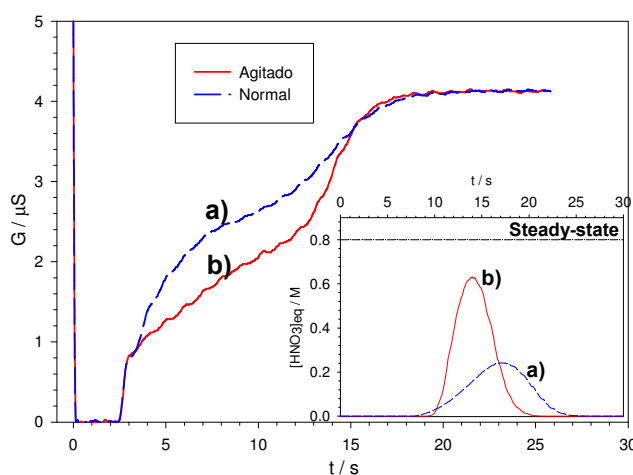
Esta metodología mejora la *performance* analítica: aumenta la sensibilidad, disminuye el límite de detección y aumenta la frecuencia de muestreo. Más aún, el consumo de reactivos se reduce puesto que utiliza velocidades de flujos bajas, a diferencia de las otras estrategias. Por otro lado, como preserva la identidad del pulso inyectado, el valor de $S_{V1/2}$ (volumen necesario de muestra para que $D = 2$) es del 25% del volumen del reactor, diferenciándose de otras alternativas en que este valor se aproxima al 60% del volumen del reactor. Esto genera un aumento adicional de la frecuencia analítica ya que, como se discutió en el Capítulo 2, una reducción de S_p implica una reducción en Δt_b .

Evidencias aportadas por el ICM

El método convencional de estímulo-respuesta muestra que los perfiles obtenidos son alterados cuando se agita un reactor pero no indica dónde, cómo y de qué forma se está transmitiendo al fluido esta perturbación. En forma general se puede decir que los resultados experimentales sugieren que se está modificando el proceso de transporte, puesto que con la agitación, el perfil del pico tiende a ser Gaussiano, disminuyendo el *tailing*. En el capítulo anterior se ha mostrado cómo las curvas RTD dependen de las

condiciones de flujo dentro del sistema. Así, el balance entre el transporte radial y axial de masa son responsables del *tailing* del pico FIA (ver Capítulo 2). La Gaussianidad de la forma del pico obtenida como consecuencia de la agitación se debe a que ésta genera un flujo más similar al tipo tapón, favoreciendo el transporte radial de masa. Estas afirmaciones fueron inicialmente hipótesis especulativas sobre las que el método de estímulo-respuesta no brindó evidencia concluyente.

El Gráfico 3-32 muestra el cambio del perfil ICM cuando se agita el reactor. Como puede observarse, no se produce alteración alguna en t_i , mientras que el perfil se asemeja más al tipo tapón (entre t_i y t_a) y el salto producido luego de t_a es mayor, así como la pendiente del mismo.



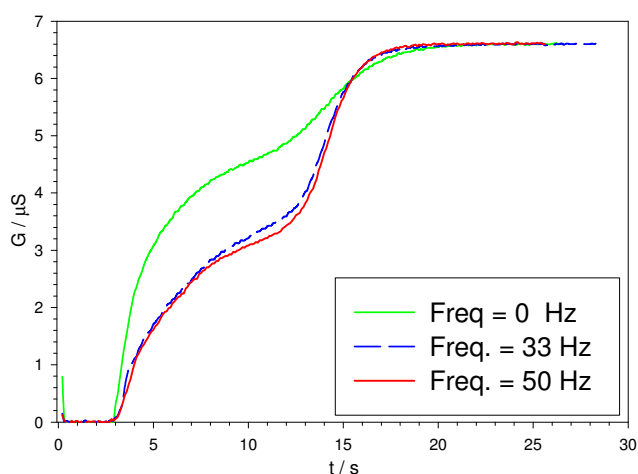
Condiciones experimentales: $L = 98$ cm; $l = 30.75$ cm; $q = 1.0$ cm³ min⁻¹; $a = 0.025$ cm.

Gráfico 3-32: Influencia de la agitación en el perfil ICM

El Gráfico 3-33 muestra la influencia de frecuencia de la agitación en el perfil ICM, pudiéndose notar que las diferencias descriptas se acentúan al aumentar dicha frecuencia. Estos resultados son concordantes con lo que se observa en los perfiles puntuales¹⁶⁵. Puede verse también que el valor de t_i es independiente de la frecuencia de agitación. Por otro lado, el momento en que comienzan a registrarse los cambios al agitar el sistema en las curvas ICM es ligeramente diferente al mostrado en el Gráfico 3-32. Esto se debe a que los sistemas no son los mismos: en el Gráfico 3-33 la agitación del reactor comienza en la unión con la válvula inyectora, mientras que en el caso del Gráfico 3-32 se colocó un segmento corto de tubería entre la válvula y el tope.

La frecuencia máxima utilizada fue de 50 Hz, cercana a la máxima obtenible por el agitador empleado. Cabe aclarar que al trabajar a frecuencias mayores se observa formación de

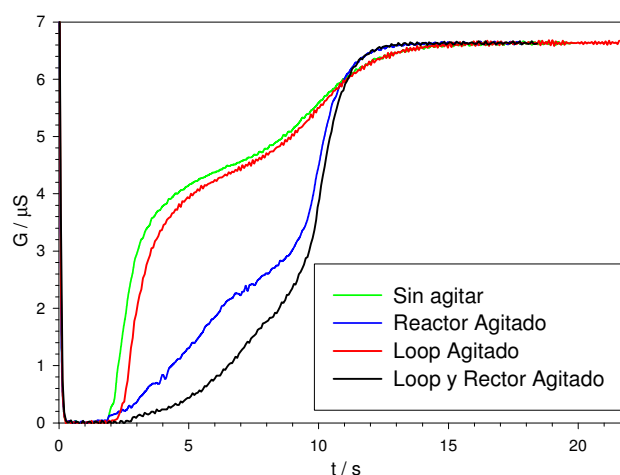
burbujas dentro del tubo que afectan tanto a la medida puntual como a la medida conductimétrica integral. Para calibrar la frecuencia de operación se colocó el brazo del agitador en el paso óptico del espectrofotómetro UV-Visible. Al agitar, el brazo interrumpe en su paso al haz de luz, generando pulsos en función tiempo. De esta forma, la frecuencia de la señal generada es igual a la frecuencia del agitador, considerando que la constante de tiempo del detector es baja. La frecuencia de la señal se estima utilizando un algoritmo de transformada rápida de Fourier (FFT).



Condiciones experimentales: $L = 52$ cm, $l = 15$ cm, $a = 0.025$ cm; $q = 1.15$ cm³ min⁻¹

Gráfico 3-33: Influencia de la frecuencia de agitación en el perfil ICM

Finalmente se utilizó el método ICM para observar eventuales cambios en caso de agitarse el reactor, el *loop* de muestra, o ambos (Gráfico 3-34). Puede verse que si el *loop* no es agitado no se observa variación en el valor de t_r , indicando que la agitación no se transmite a lo largo del fluido, sino que sólo influye la zona específica de agitación. Así puede verse que en el caso de agitar sólo el *loop*, aumenta el tiempo de relajación radial, pero la contribución de la dispersión en el reactor es similar a la que se observa en el sistema sin agitar. Por otro lado, cuando se agitan ambos (*loop* y reactor) las diferencias observadas son más marcadas, pudiéndose concluir que el patrón de flujo tiene mayor similitud con el flujo tapón.



Condiciones experimentales: $L = 52$ cm, $l = 15$ cm, $a = 0.025$ cm; $q = 1.15$ cm³ min⁻¹; freq._{agitación} = 50 Hz

Gráfico 3-34: Influencia de la sección del *manifold* agitada en el perfil ICM

Estas experiencias ayudaron a aceptar la hipótesis de que la transferencia de la agitación del reactor al fluido se debe a las deformaciones que éste sufre en función del tiempo. La perturbación no se transmite por el fluido (o al menos no apreciablemente). La minimización de la dispersión se logra si se agita tanto el *loop* como el reactor puesto que el patrón de flujo parabólico se altera en todo el *manifold*. Sin embargo esto no es siempre prácticamente posible, puesto que los conectores entre los distintos segmentos suelen desprenderse cuando el tubo es corto (lo que puede solucionarse utilizando conectores con rosca) y porque es difícil utilizar el mismo agitador al mismo tiempo para el *loop* y para el reactor.

Conclusiones

Los estudios realizados hasta el momento involucran desde ecuaciones que, dada su complejidad, se vuelven inaplicables desde un punto de vista práctico al desarrollo y diseño de sistemas en flujo, hasta relaciones empíricas muy rudimentarias que no tienen carácter predictivo debido a la problemática interdependencia de las variables operacionales FIA.

Frente a los resultados que se presentan queda en claro que, si bien modelos de flujo en pistón, dispersión axial o etapas ideales de mezcla uniforme pueden ajustar bien los perfiles observados, deben usarse con cuidado a la hora de predecir fenómenos y extender su aplicación al campo del diseño experimental.

El tiempo de residencia, que hasta el presente era considerado un parámetro de poca utilidad, cobra ahora un valor especial, ya que queda demostrada la valiosa información que guarda respecto del mecanismo de generación del perfil FIA.

La evidencia experimental que proporciona el método de medición propuesto permite evaluar las contribuciones a la dispersión realizadas por distintas partes del sistema, arrojando además la definición de nuevos parámetros a utilizar en modelos semiempíricos. El ICM promete ser poderoso a la hora de vislumbrar el mecanismo de dispersión, permitiendo monitorear la redistribución radial de masa en función del tiempo y haciendo posible la evaluación punto a punto de la influencia en el proceso de todas y cada una de las variables operacionales FIA.

Dada la estrecha relación encontrada entre este método integral y la dispersión sufrida por el pulso de muestra inyectado, se pudo definir un nuevo estimador de la dispersión. Este estimador lleva el nombre de IDQ y permite comparar entre comportamientos dispersivos ideales y reales. Permite obtener resultados consistentes con el método tradicional y con el coeficiente de dispersión D presentando además, las ventajas adicionales descriptas anteriormente

El entendimiento de la influencia de las distintas variables de flujo en el proceso de transferencia de masa dentro de un sistema en flujo permitió diseñar un sistema de flujo que optimiza las figuras de mérito en la determinación espectrofotométrica de trazas de Cr(VI) con 1,5-difenilcarbazida. Se logró una reducción del límite de detección, un incremento en la sensibilidad (obteniéndose prácticamente la del estado estacionario), una disminución del volumen de muestra utilizado y del consumo de reactivos y un leve incremento en la frecuencia de análisis

La mejora en la sensibilidad mostrada por un sistema en flujo donde ocurre una reacción química se basa en el control de la dispersión física del pulso inyectado y en la estrategia utilizada para mezclar los reactivos. La reducción del radio del tubo resultó una vía adecuada que permite aumentar la sensibilidad sin reducir la frecuencia de análisis, manteniendo la simplicidad de la instrumentación y disminuyendo el volumen de residuos.

Por otro lado, el ICM es un método único, ya que al poder monitorear todo el sistema en flujo en función del tiempo brinda evidencias sobre el proceso de transferencia de masa dentro de dicho sistema. De esta forma se logró explicar cómo la agitación del reactor

disminuye la dispersión del pulso inyectado y qué sectores del *manifold* conviene agitar para maximizar este efecto.

Finalmente, se podría extraer más información cuantitativa de las curvas ICM si se contase con un modelo que las ajuste, tema a abordar en el próximo capítulo.

Capítulo 4

**Hacia un modelo
matemático del ICM**

Capítulo 4

Hacia un modelo matemático del ICM

Resumen e índice

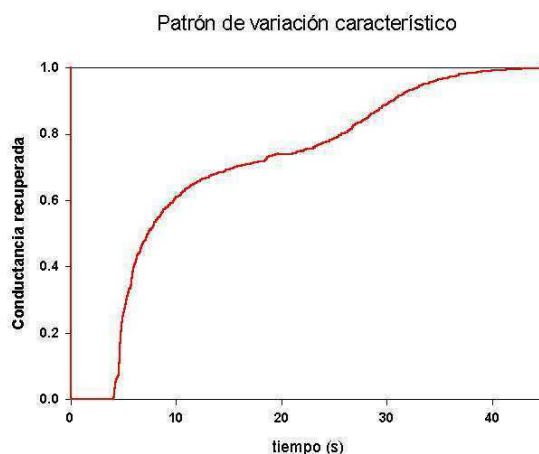
En este capítulo se desarrolla un modelo matemático fenomenológico para el ajuste de las curvas ICM experimentales. Se busca correlación entre los parámetros del mismo y las variables operacionales del sistema. Se extiende el uso del modelo al cálculo y predicción del IDQ. Se describen los fundamentos de un modelo alternativo basado en propiedades del bolo de muestra.

Modelado de $G^*(t)$	215
Modelado de $S_{eq}(t)$	219
Perfil parabólico de velocidades	221
Otros perfiles de velocidades.....	222
Modelado de $L_{eq}(t)$	224
Ajuste experimental de las curvas	228
Ajuste preliminar	229
<i>Modificaciones adicionales en el modelo</i>	238
El significado físico de los parámetros y su dependencias con las variables del sistema.....	243
a) t_1	243
a1) Significado físico de t_1	243
a2) Influencia del largo del reactor en t_1	244
a3) Influencia del largo del loop en t_1	244
a4) Influencia de la velocidad lineal de flujo	245
a5) Influencia del radio del tubo en t_1	246
b) k_1	247
b1) Significado físico de k_1	247
b2) Influencia de la velocidad lineal de flujo y la configuración espacial del reactor	248
b3) Influencia del largo del reactor	250
b4) Influencia del largo del loop.....	251
b5) Influencia del radio del tubo	251
c) k_5	252
c1) Significado físico de k_5	252

c ₂) Influencia del largo del loop.....	253
c ₃) Influencia de: velocidad lineal de flujo, el largo y tipo de reactor y diámetro de las tuberías	253
d) k ₃	256
d ₁) Significado físico de k ₃	256
d ₂) Influencia del largo del loop.....	256
d ₃) Influencia del largo del reactor	257
d ₄) Influencia de la velocidad de lineal de flujo y del radio del tubo.....	258
d ₅) Influencia de la geometría espacial del reactor.....	260
e) t ₂	260
e ₁) Significado físico de t ₂	260
e ₂) Influencia del largo del loop.....	261
e ₃) Influencia de la longitud del reactor y velocidad lineal de flujo.....	262
Relación de los parámetros del modelo con t _a , Δt_b y t _R	264
Aplicando el modelo al IDQ.....	267
Modelo alternativo.....	269
Conclusiones	270

Modelado de $G^*(t)$

Cuando se inyecta en un sistema FIA de línea única una sustancia de una conductividad específica mucho menor que la del *carrier* y se mide la conductancia en los extremos del sistema, se obtiene un patrón característico como se muestra en la Figura 4-1.



$L = 80$ cm, $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹, reactor recto

Figura 4-1: Patrón ICM característico

Como puede observarse, se produce una caída abrupta de la conductividad en el momento de producirse la inyección del “dieléctrico” (en este caso agua). A medida que el tiempo transcurre, la conductividad medida mantiene un valor bajo hasta que ocurre una recuperación parcial de la misma, aún cuando la totalidad del pulso inyectado permanece en el sistema. Posteriormente se observa una variación de la conductividad debida principalmente a la salida del dieléctrico del sistema, alcanzándose por último el valor de conductividad final.

Por los supuestos realizados en el Capítulo 3, esta forma de medición parece ser particularmente sensible a las variaciones radiales de la distribución de masa del pulso inyectado. En tal sentido, se tratará de dar una descripción matemática sencilla de un modelo que permita extraer información cuantitativa de estas curvas.

Para este fin se debe tener en cuenta, en primer lugar, la propiedad que se está sensando. Se considera un tubo de largo total $L + l$ (siendo L el largo del reactor y l el del *loop* de inyección), en cuyas puntas se han colocado los alambres de platino de modo que se registre la conductancia del tubo a lo largo del tiempo. Teniendo en cuenta la dirección de las líneas del campo y tal como se ha discutido en el capítulo anterior, la conductancia

registrada dependerá fuertemente de la variación radial de distribución de masa más que de la variación longitudinal. El modelo propuesto supone entonces que la conductancia que se espera medir es función de la superficie total del tubo que está ocupado por el pulso de muestra inyectado.

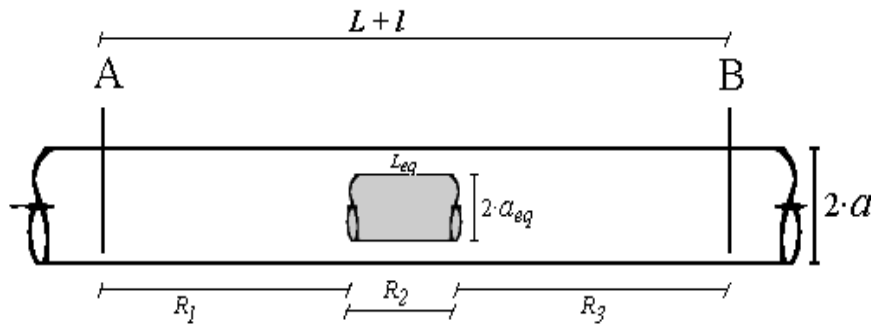
Como la propiedad medida es la conductancia del sistema, el modelo planteado analiza al sistema como si se tratara de un circuito eléctrico donde la inyección del dieléctrico puede reflejarse como la inclusión de una resistencia de alta resistividad. Como una primera aproximación, la perturbación puede ser asociada a un disco perpendicular al eje axial del tubo que “tapa” el flujo de portadores de carga. La perturbación responde entonces a la capacidad de este disco de tapar la señal eléctrica y se supone que dicha capacidad es directamente proporcional a la superficie del disco. De esta forma, la conductancia inicial (considerando al *loop* en la posición inyección) es igual a la conductividad final alcanzada y está relacionada con los parámetros del sistema a través de la siguiente ecuación:

$$G = \kappa \cdot \frac{S_0}{L + l}$$

Ecuación 4-1

donde, κ es la conductancia específica del *carrier*, S_0 la superficie expuesta de los electrodos verificándose experimentalmente que es igual a la del radio del tubo ($\pi \cdot a^2$) y $L + l$ la distancia que separa los electrodos. Cabe aclarar que los electrodos usados son esencialmente idénticos y de un diámetro aproximado de 0.03 cm. Como se utilizaron los mismos electrodos para todas las experiencias, se considera que se ha minimizado el posible error que pudiera traer el cambio de los mismos.

La redistribución de masa del pulso inyectado puede pensarse como generadora de una zona de muestra que posee una superficie efectiva para tapar la señal eléctrica ($\pi \cdot a_{eq}^2$) menor que S_0 , produciéndose así la recuperación parcial de la conductividad mostrada en la Figura 4-1. De esta forma, se pueden individualizar tres secciones en el sistema como se esquematiza en la Figura 4-2.



A y B = puntas de platino, R_1 , R_2 , R_3 = resistencia de cada sección, a = radio del tubo, a_{eq} = radio efectivo del pulso inyectado

Figura 4-2: Modelo de las secciones del sistema

donde R_1 , R_2 y R_3 representan las resistencias de las distintas secciones del sistemas. A partir de este esquema puede obtenerse el circuito eléctrico equivalente, el que se muestra en la siguiente figura:

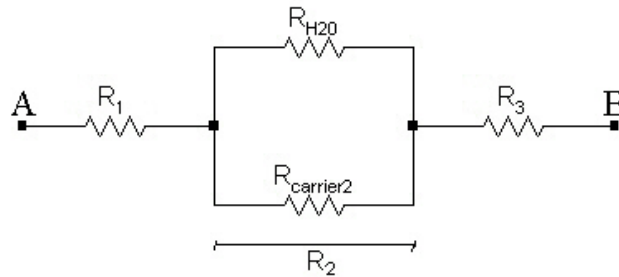


Figura 4-3: Circuito eléctrico equivalente

Como puede verse, el circuito eléctrico equivalente consta de tres resistencias en serie, de las cuales R_2 está directamente influenciada por las dimensiones del pulso inyectado. Por otra parte R_1 y R_3 dependen de las dimensiones de los conductos utilizados y de la conductividad específica del *carrier*. La conductancia total del sistema es la que se mide entre los puntos A y B.

De esta manera, se pueden aplicar las leyes generales de la electricidad que vinculan la resistencia total de un circuito con la resistencias individuales que lo componen, considerando si éstas se encuentren conectadas en serie o en paralelo. La resistencia total del circuito presentado en la figura anterior queda expresada tal como se indica en la Ecuación 4-2.

$$R_{total} = \frac{1}{G_{total}} = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_{carrier2}} + \frac{1}{R_{H_2O}}} + R_3$$

Ecuación 4-2

Cada componente de esta ecuación puede escribirse en términos de la Ecuación 4-1, teniendo en cuenta la resistividad específica de cada sustancia, la longitud y la superficie que ocupan las mismas. Operando (en el Apéndice 1 se encuentra el desarrollo extendido), se deduce la expresión para la resistencia total del sistema que tiene como expresión analítica:

$$R_{total}(t) = \frac{1}{G_{total}(t)} = \frac{\rho_{HNO3} \cdot (L+l)}{S_0} + L_{eq}(t) \cdot \left(\frac{\rho_{HNO3}}{S_0} + \frac{\rho'_{HNO3}}{S_0 - S_{eq}(t)} \right)$$

Ecuación 4-3

Para arribar a esta ecuación se consideró que el pulso inyectado puede ser considerado como un cilindro cuyas dimensiones (radio y longitud, representadas por $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$ respectivamente) varían en función del tiempo como se muestra en la Figura 4-2. La resistividad del *carrier* que rodea radialmente al pulso inyectado no necesariamente es la misma por lo que aparece primada en la Ecuación 4-3. Sin embargo, como al pulso se lo considera esencialmente confinado en el cilindro equivalente, se asume que ambas resistividades son iguales.

En el capítulo anterior se mostró la utilidad de operar con la conductividad recuperada (G^*) en función del tiempo, en vez de utilizar la conductividad total del sistema. G^* se obtiene de dividir la conductividad medida a cada instante por la conductividad obtenida cuando la muestra terminó de salir del sistema. Operando de forma análoga sobre la Ecuación 4-3 se obtiene:

$$G^*(t) = \frac{G_{total}(t)}{G_0} = \frac{R_0}{R_{total}(t)} = \frac{1}{1 + \frac{L_{eq}(t)}{L+l} \cdot \left(1 + \frac{S_0}{S_0 - S_{eq}(t)} \right)}$$

Ecuación 4-4

la cual puede reordenarse para salvar la indeterminación producida cuando $S_{eq}(t)$ es igual a S_0 , obteniéndose la Ecuación 4-5.

$$G^*(t) = \frac{S_0 - S_{eq}(t)}{(S_0 - S_{eq}(t)) \cdot \left(1 + \frac{L_{eq}(t)}{L+l} \right) + S_0 \cdot \left(\frac{L_{eq}(t)}{L+l} \right)}$$

Ecuación 4-5

La Ecuación 4-5 brinda una expresión de la conductividad recuperada en función del tiempo y para poder ajustarla a las curvas experimentales se debe modelar primero el comportamiento de $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$.

Modelado de $S_{eq}(t)$

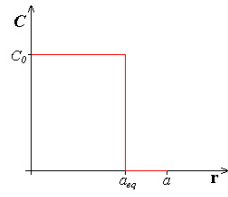
Para modelar la variación de la superficie equivalente en función del tiempo ($S_{eq}(t) = \pi u_{eq}(t)$) se tuvo en cuenta que:

- a $t = 0$ (instante infinitesimal posterior a la inyección) S_{eq} es igual a S_0 (el *loop* de inyección está completamente lleno)
- A medida que transcurre el tiempo, el perfil radial de velocidades provoca la formación de un gradiente de concentración. Este gradiente se considera proporcional al gradiente de velocidades en la dirección radial. Luego:

$$\frac{\partial C}{\partial r} \propto \frac{\partial u}{\partial r}$$

Ecuación 4-6

- La relajación radial del sistema es consecuencia de este gradiente de concentración y se manifiesta a partir de un cierto tiempo t_s , instante donde se empieza a observar la recuperación de la conductividad en las curvas experimentales.
- La muestra puede ser representada por un cilindro equivalente (Figura 4-2), cuya concentración es igual a la concentración inicial. Como la propiedad medida es más sensible a cambios radiales, un sistema más disperso está representado por un cilindro de menor sección transversal. De esta forma, la función normalizada de distribución de la concentración en función de la distancia radial puede ser representada como muestra la Figura 4-4:



$$C(r,t) = 1 \text{ para } r \leq a_{eq}(t)$$

$$C(r,t) = 0 \text{ para } r > a_{eq}(t)$$

Figura 4-4: Distribución radial de concentración

- Por otro lado, como la propiedad medida resulta ser independiente de la velocidad de flujo, el sistema de detección puede ser representado como un dispositivo que determina el valor de concentración promedio en una sección transversal del fluido (C_{mean} , Capítulo 1).
- La relación entre el área cubierta por el disco y el área total del tubo ($S_{eq}(t) \cdot S_0^{-1}$) es igual a C_{mean} si se tiene en cuenta el concepto de cilindro equivalente, puesto que:

$$C_{mean}(t) = \frac{\pi}{\pi \cdot a^2} \cdot \int_0^a 2\pi \cdot C(r,t) \cdot r \cdot dr$$

Ecuación 4-7

y considerando la función de distribución mostrada en la Figura 4-4:

$$\int_0^a 2\pi \cdot C(r,t) \cdot r \cdot dr = \int_0^{a_{eq}(t)} 2 \cdot 1 \cdot r \cdot dr + \int_{a_{eq}(t)}^a 2 \cdot 0 \cdot r \cdot dr = 2 \frac{r^2}{2} \Big|_0^{a_{eq}(t)} = a_{eq}(t)^2$$

Ecuación 4-8

- El patrón de flujo que determina el perfil radial de velocidades es invariante en función del tiempo. De esta manera, la velocidad de variación del radio equivalente (a_{eq}) puede considerarse independiente del tiempo y proporcional al gradiente de velocidad radial:

$$\frac{\partial a_{eq}}{\partial t} = k_1 \cdot \frac{\partial u}{\partial r}$$

Ecuación 4-9

Puede verse que la velocidad de variación de $a_{eq}(t)$ está vinculada con el gradiente de concentración considerado en la Ecuación 4-6. Por otro lado, la constante de proporcionalidad (k_1) entre la variación temporal de a_{eq} y el gradiente de velocidades radial tiene unidades de distancia y puede entenderse como una

distancia característica de difusión de la “pared imaginaria” del cilindro equivalente, es decir, de migración de los límites de dicho cilindro.

➤ Las condiciones de contorno para integrar la Ecuación 4-9 son:

$$r = a \text{ para } t \leq t_1 \text{ y } r = a_{eq}(t) \text{ para } t > t_1$$

Evidentemente la integración de la Ecuación 4-9 depende del perfil de velocidades imperante. De esta forma, primero se considerará el perfil de flujo parabólico, típico de conductos rectos de sección circular, y posteriormente otros tipos de perfiles de velocidades.

Perfil parabólico de velocidades

Para un perfil de velocidades parabólico, la derivada del término derecho de la Ecuación 4-9 es igual a:

$$\frac{\partial u}{\partial r} = -\frac{2 \cdot u_{\max}}{a^2} \cdot r;$$

Ecuación 4-10

la integral definida de la Ecuación 4-9 toma la forma:

$$\int_a^{a_{eq}(t)} \frac{1}{r} \cdot dr = -k_1 \cdot \frac{2 \cdot u_{\max}}{a^2} \cdot \int_{t_1}^t dr$$

Ecuación 4-11

y su integración da como resultado:

$$a_{eq}(t) = a \cdot e^{\frac{-2 \cdot k_1 \cdot u_{\max} \cdot (t-t_1)}{a^2}}$$

Ecuación 4-12

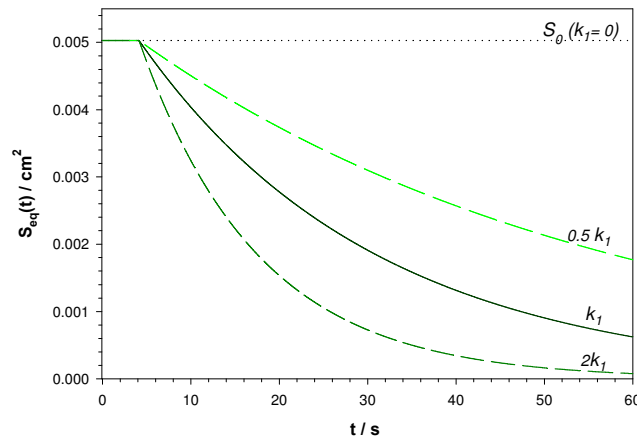
A partir de la Ecuación 4-12, la superficie equivalente en función del tiempo puede ser calculada sencillamente como:

$$S_{eq}(t) = \pi \cdot a_{eq}(t)^2 = \pi \cdot \left(a \cdot e^{\frac{-2 \cdot k_1 \cdot u_{\max} \cdot (t-t_1)}{a^2}} \right)^2$$

Ecuación 4-13

Esta ecuación tiene validez sólo para todo $t > t_I$, mientras que para $0 < t < t_I$, $S_{eq}(t) = S_0$. Como puede verse, la superficie equivalente decrece exponencialmente con una constante de decaimiento proporcional a la velocidad lineal e inversamente proporcional al cuadrado del radio. La constante k_I es una constante fenomenológica de ajuste y su significado físico se analizará posteriormente

El Gráfico 4-1 muestra como varía S_{eq} en función del tiempo, para valores arbitrarios de k_I .



$$a = 0.04 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, k_I = 3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}, t_I = 3.77 \text{ s}$$

Gráfico 4-1: S_{eq} en función de t

Como puede verse, cuanto mayor es el término $k_I v_{max} \bar{u}^2$, el cual tiene unidades de frecuencia, más rápidamente ocurre la relajación radial.

Otros perfiles de velocidades

Para generalizar, se puede elevar el radio r a una potencia genérica p en el perfil de velocidades, tal como se ve en la Ecuación 4-14 y como describieran previamente Wentzell *et al.*¹⁴⁴. El Gráfico 4-2 muestra como varía la forma de dicho perfil en función de p , observándose que se tiende a una homogenización de las velocidades radiales a medida que dicho parámetro aumenta.

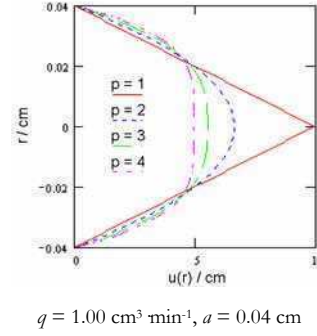
$$u = u_{\max} \cdot \left(1 - \frac{r^p}{a^p}\right)$$

Ecuación 4-14

Siendo la velocidad máxima igual a :

$$u_{\max} = \bar{u} \cdot \left(\frac{p+2}{p}\right)$$

Ecuación 4-15


 Gráfico 4-2: Efecto de p en el perfil de velocidades

Para calcular el gradiente radial de velocidades basta con derivar la Ecuación 4-14 con respecto a r :

$$\frac{\partial u}{\partial r} = -u_{\max} \cdot \frac{p}{a^p} r^{p-1}$$

Ecuación 4-16

En analogía con lo realizado en la sección anterior, la integral definida para la Ecuación 4-9 es:

$$\int_a^{a_{eq}(t)} r^{-(p-1)} \cdot dr = -k_1 \cdot \frac{p \cdot u_{\max}}{a^p} \cdot \int_{t_1}^t dr$$

Ecuación 4-17

cuya integración para p distinto de 2 es:

$$\frac{a_{eq}(t)^{2-p}}{2-p} - \frac{a^{2-p}}{2-p} = -k_1 \frac{u_{\max} \cdot p}{a^p} \cdot (t - t_1)$$

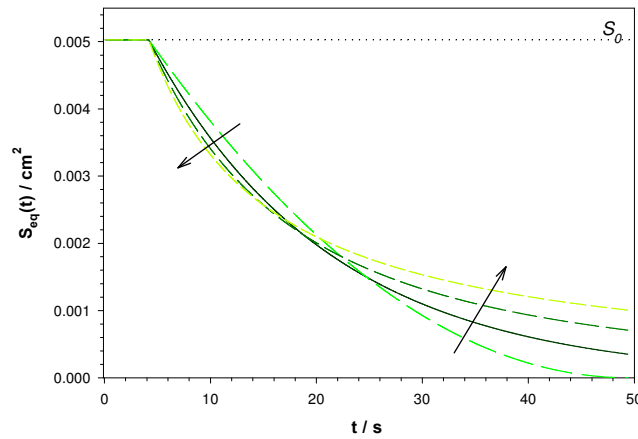
Ecuación 4-18

Operando, se puede llegar a la expresión analítica para $a_{eq}(t)$ como indica la siguiente ecuación:

$$a_{eq}(t) = \exp \left\{ \frac{\ln \left[(2-p) \cdot \left(-k_1 \frac{u_{max} \cdot p}{a^p} \cdot (t-t_1) + \frac{a^{2-p}}{2-p} \right) \right]}{2-p} \right\}$$

Ecuación 4-19

A través de la Ecuación 4-19, la superficie equivalente en función del tiempo se calcula de forma similar a lo indicado en la Ecuación 4-13. El Gráfico 4-3 muestra el efecto producido en el área del disco equivalente al variar el valor de p , manteniendo constante los demás parámetros.



$a = 0.04$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹, $k_1 = 3 \cdot 10^{-5}$ cm, $t_1 = 3.77$ s, $p = 1, 2, 3, 4$ en orden creciente como indican las flechas.

Gráfico 4-3: Efecto de p en $S_{eq}(t)$

Como puede verse, el efecto de p está directamente relacionado con el cambio del perfil de velocidades mostrado en el Gráfico 4-2. A tiempos bajos, donde el radio equivalente es cercano al radio del tubo, al aumentar p aumenta el gradiente de velocidades y, por ende, aumenta la velocidad de relajación, mientras que a tiempos altos la tendencia es inversa.

Modelado de $L_{eq}(t)$

La medición conductimétrica no parece ser sensible al estiramiento axial de la muestra. Si bien se podría modelar la variación de la longitud del pulso en función del tiempo, se optó en *prima face* por una solución más sencilla. En este caso, se puede considerar que el pulso inyectado tiene una longitud “constante” y que sólo existe una variación en esa magnitud cuando el pulso empieza a salir del sistema.

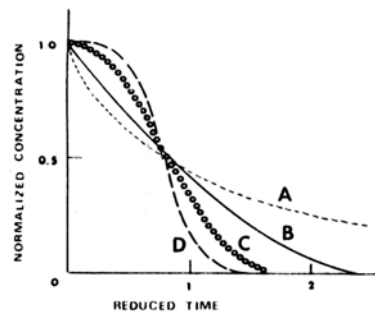
Como puede observarse en la Figura 4-1, la forma de la curva experimental en la zona III (salida de la muestra del sistema) es similar a una sigmoidea. Este tipo de variación

sigmoidea indicaría que la salida de la muestra del sistema podría incluirse en la función $L_{eq}(t)$ que describe la longitud de la zona de muestra dentro del sistema. De esta forma, para el modelado de $L_{eq}(t)$ se puede utilizar una función sigmoidea simple :

$$L_{eq}(t) = \frac{k_2}{1 + k_4 \cdot e^{k_3(t-t_2)}}$$

Ecuación 4-20

Por otro lado, el perfil de la curva ICM en la zona III se asemeja a las curvas mostradas por Painton y Mottola⁷ para el caso de una inyección continua en la que se llena el sistema con una sustancia coloreada para hacer circular luego un fluido incoloro. El gradiente de concentración generado es monitoreado a una cierta distancia que se fija dependiendo del largo del sistema. Bajo las distintas condiciones de flujo, los autores encuentran distintas curvas de decaimiento como se observa en la Figura 4-5. La curva A corresponde a experimentos en los que la principal contribución a la dispersión es la convección, en la curva B la principal componente es la difusión, mientras que la C y la D presentan condiciones de contorno intermedias. Estas curvas son como las *curvas-F* mostradas en el Capítulo 2, pero invertidas.

Figura 4-5: Curvas de decaimiento en interfase simple, Painton y Mottola⁷

En el caso del ICM, se realiza la inyección de un dieléctrico en un *carrier* conductor y, a diferencia de las curvas de la Figura 4-5, la propiedad medida aumenta en lugar de decaer. Para modelar $L_{eq}(t)$ a través de una función sigmoidea, se realizó un estudio a fin de evaluar cómo afectan a la forma de la curva los valores de los distintos parámetros de la Ecuación 4-20. El Gráfico 4-4 muestra el conjunto de curvas producidas por la variación de dichos parámetros.

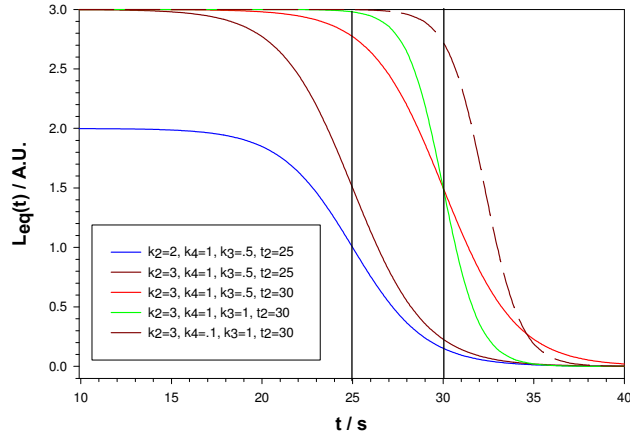


Gráfico 4-4: Efecto de los parámetros en la Ecuación 4-20

Del gráfico se observa que: k_2 determina el valor máximo que toma la función, k_3 indica cuán empinada es la caída que se produce en la curva (cuánto tiempo transcurre de pasar del valor máximo al mínimo) y t_2 marca el punto de inflexión de la curva, es decir, la posición del máximo de la primera derivada y desplaza la curva sobre el eje tiempo sin alterar su forma. El efecto de k_4 es más difícil de visualizar en el gráfico, ya que no pareciera tener influencia sobre la pendiente del salto, produciendo un efecto similar al de t_2 . Para visualizar de mejor manera su efecto, se recurre a derivar la Ecuación 4-20, obteniéndose:

$$\frac{\partial L_2(t)}{\partial t} = \frac{-k_2 \cdot k_4 \cdot k_3 \cdot e^{k_3 \cdot (t-t_2)}}{(1 + k_4 \cdot e^{k_3 \cdot (t-t_2)})^2}$$

Ecuación 4-21

El Gráfico 4-5 muestra las curvas que se obtienen al utilizar la Ecuación 4-21 con los mismos valores para los parámetros k_2 , k_3 , k_4 y t_2 que originaron el Gráfico 4-4 :

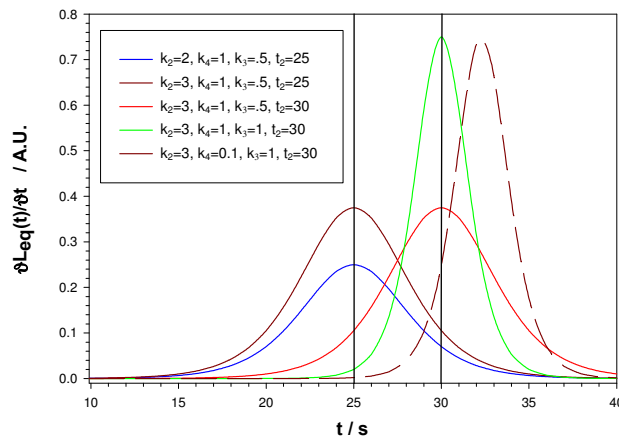


Gráfico 4-5: Efecto de los parámetros en la Ecuación 4-21

El Gráfico 4-5 muestra que la derivada de $L_{eq}(t)$ es un pico que, a primera vista, se asemeja al perfil de una campana de Gauss. Analizando el efecto de los distintos parámetros se puede corroborar lo antedicho y agregar una serie de observaciones interesantes: el valor de k_2 sólo afecta el alto del pico sin modificar su ancho; variando t_2 y manteniendo los otros parámetros constantes se desplaza la campana sobre el eje temporal sin verse afectado ni el ancho ni el alto, lo que pareciera mostrar que t_2 es el tiempo donde aparece el máximo; en el caso de k_3 , se afectan tanto el ancho como el alto del pico, mientras que k_4 pareciera tener un efecto similar al de t_2 .

Para poder evaluar analíticamente el pico, se debe hallar una expresión de la posición del máximo, la que se obtiene de derivar nuevamente la Ecuación 4-21. Operando se llega al resultado mostrado en la Ecuación 4-22.

$$t_{\max} = t_2 - \frac{\ln(k_4)}{k_3}$$

Ecuación 4-22

Esta ecuación confirma la dependencia del tiempo de aparición del máximo con t_2 , pero indica también que este tiempo depende a su vez de k_3 y k_4 , hecho que el análisis de los gráficos anteriores no había revelado. Si bien esta observación puede parecer anecdótica, tiene importancia a la hora de ajustar el modelo con los datos experimentales: genera una gran interdependencia entre k_3 y k_4 , provocando complicaciones en la convergencia del ajuste y aumentando el error de estimación de todos los parámetros. Aún más, si la Ecuación 4-22 se reordena se obtiene que:

$$k_4 = e^{-k_3(t_{\max} - t_2)}$$

Ecuación 4-23

Si se reemplaza esta ecuación tanto en la Ecuación 4-20 como en la Ecuación 4-21 puede verse que al multiplicar k_4 por la función exponencial, los t_2 se simplifican apareciendo el nuevo término t_{\max} que no es otra cosa que un nuevo t_2 . De esta forma se demuestra que la inclusión del parámetro k_4 es innecesaria, ya que no provoca cambios en el ancho o en la altura del pico, ejerciendo el mismo efecto que t_2 .

En resumen, la ecuación que se utilizará para modelar $L_{eq}(t)$ es la descripta por la Ecuación 4-20 haciendo k_4 igual a 1. De esta forma, la posición del máximo del pico queda determinada sólo por el valor de t_2 . Más aún, para calcular el ancho de pico, pueden

estimarse los valores que debe tomar t para que $L_{eq}(t)$ sea $0.9999 \cdot L_{eq,max}$ y $0.0001 \cdot L_{eq,min}$, calculándose el ancho de pico como la diferencia entre estos dos valores de t :

$$\Delta t = \frac{\ln\left(\frac{1-0.0001}{0.0001} \cdot \frac{0.9999}{1-0.9999}\right)}{k_3}$$

Ecuación 4-24

La Ecuación 4-24 muestra que el ancho de la campana queda sólo determinado por el parámetro k_3 . Por otro lado, es de esperar que $L_{eq}(t)$ sea directamente proporcional a la longitud del *loop* de inyección, por lo que se incorpora el valor de esta variable operacional a la expresión de $L_{eq}(t)$ como indica la Ecuación 4-25.

$$L_{eq}(t) = \frac{k_2 \cdot l}{1 + e^{k_3(t-t_2)}}$$

Ecuación 4-25

El parámetro k_3 tiene unidades de frecuencia, mientras k_2 es adimensional. Se realizó el análisis de los momentos estadísticos (Capítulo 2) de la derivada de $L_{eq}(t)$ para poder evaluarlos en función de los parámetros de la ecuación, resultando que: M_0 , el área de la curva, es exactamente igual a $k_2 \cdot l$; M_1 , el centroide de la función, es exactamente igual a t_2 ; mientras que M_2 , la varianza, es proporcional a k_3^{-2} , (la constante de proporcionalidad es independiente de los parámetros en estudio y vale 3.29). En el caso de los momentos de orden superior no es posible hallar dependencias tan directas, por no existir funciones integradas explícitas, pero se pudo comprobar que M_3 depende de t_2 y k_3 , pero no así de k_2 .

Ajuste experimental de las curvas

El *software* que se utilizó para realizar el ajuste fue SigmaPlot®, utilizándose además MS-Excel® para cálculos complementarios. La tolerancia en las iteraciones sucesivas fue fijada en 0.000001 ya que brinda un compromiso satisfactorio entre el tiempo de cálculo y la magnitud de los errores en la estimación de parámetros. La mayoría de los ajustes han brindado valores de R^2 mayores que 0.9985 demostrando en forma cualitativa la bondad de los mismos. De todas formas, la efectividad del ajuste se discutirá en la siguiente sección en términos de los errores de estimación de los parámetros y del patrón de variación de los mismos frente a las variables operacionales del sistema.

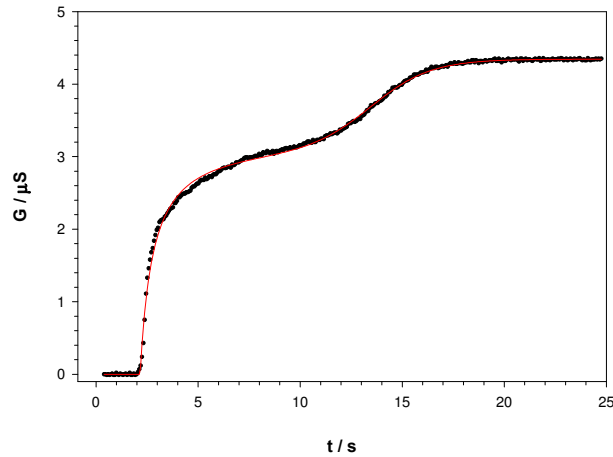
Cabe aclarar que las curvas fueron ajustadas a partir del tiempo en que ocurre la inyección ($t = 0$), omitiendo todo estado anterior a la misma. Como se ha explicado en el Capítulo anterior el sistema experimental incluye un *trigger* (circuito de disparo) que indica a la computadora (o el registrador) que inicie la adquisición de datos en el instante en que se rota la válvula a la posición inyección de muestra. La caída de la conductancia (Figura 4-1) observada en ese instante tiene una duración del orden del 0.2 segundos.

El valor de conductancia previo al momento de inyección ($t < 0$) puede ser incluido sencillamente en el modelo, ya que dicho valor es igual a la conductancia del *carrier* en el sistema con el *loop* en la posición de carga, mientras que para $t > 0$ toma el valor que describe el modelo discutido. Sin embargo tal inclusión se considera innecesaria, ya que es una parte de la curva de respuesta que no aporta información relevante y el lapso de tiempo en que ocurre la inyección es despreciable comparado con los otros tiempos característicos (t_1 , t_a y t_2). Por otra parte, los puntos adquiridos para todo tiempo menor a 0.2 segundos no fueron tenidos en cuenta en el proceso de ajuste puesto que son afectados por la caída de la conductividad inicial. Considerando la frecuencia de adquisición (típicamente de 15 Hz.), sólo se debieron eliminar los dos primeros puntos.

Ajuste preliminar

En el primer estadio del trabajo se realizó un ajuste preliminar entre la Ecuación 4-5 y las curvas experimentales para un *set* de datos reducidos ($a = 0.025$ cm, $l = 30.75$ cm, $L = 45, 82, 130$ cm (tubos rectos), $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66, 2.00$ cm³ min⁻¹).

La Tabla 4-1 muestra un resultado típico de los ajuste realizados, mientras que en el Gráfico 4-6 se presenta el ajuste con los datos experimentales.



$$L = 94 \text{ cm}, l = 30.75 \text{ cm}, a = 0.025 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}.$$

Gráfico 4-6: Ajuste preliminar a las curvas experimentales

Parámetro	Valor	s.e.	CV(%)	Dependencias
t_1 / s	2.157	0.005	0.3%	0.438
t_2 / s	12.98	0.05	0.4%	0.756
k_1 / cm	2.26E-06	7.0E-08	2.7%	0.918
k_2	1.01	0.01	1.3%	0.935
k_3 / s^{-1}	0.67	0.01	1.9%	0.484
R^2	0.9990			

s.e. es el error estándar del valor ajustado y es una medida de la incertidumbre real de la regresión al estimar el valor medio de cada parámetro para la población en estudio. Esta población en general está comprendida entre el valor medio del parámetro más menos 2 *s.e.*

Tabla 4-1: Parámetros calculados con la regresión preliminar para las condiciones del Gráfico 4-6

Como puede apreciarse, se obtiene un muy buen ajuste visual, un coeficiente de correlación próximo a 1 y un error relativamente bajo en la estimación de cada uno de los parámetros. Cuando se analiza la distribución de los residuos en función del tiempo se observa que la máxima diferencia entre el valor predicho por el ajuste y el valor experimental es del orden de $0.14 \mu\text{S}$, muy próximo al error experimental calculado en el Capítulo 3. Esto significa que la varianza debida a la predicción es del orden de la varianza experimental, situación deseable en todo modelo.

Otro punto a evaluar es si las dimensiones del modelo son adecuadas. Indicadores de esta evaluación son las dependencias calculadas entre los parámetros que, como muestra la Tabla 4-1, no son importantes para t_1 , t_2 y k_3 . Una dependencia cercana a 1 significa una alta correlación entre un parámetro del modelo con uno o más de los restantes.

Se encuentra una dependencia significativa entre k_1 y k_2 indicando que estos parámetros están correlacionados entre sí. Más aún, cuando se realiza el ajuste de los mismos datos teniendo en cuenta la Ecuación 4-19 (en la que el exponente de la posición radial en el perfil de velocidades (p) es otro parámetro de ajuste), se obtiene:

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>s.e.</i>	<i>CV(%)</i>	<i>Dependencias</i>
t_1 / s	2.17	0.008	0.4%	0.610
t_2 / s	13.1	0.08	0.6%	0.756
k_1 / cm	2.31E-06	9.4E-07	42%	1.000
k_2	1.09	0.15	15%	0.999
k_3 / s^{-1}	0.70	0.015	2.1%	0.688
p	1.96	1.1	55%	0.999
R^2	0.9992			

Tabla 4-2: Parámetros calculados para las condiciones del Gráfico 4-6 incluyendo p

Esta Tabla muestra claramente que al incluir p el coeficiente de correlación mejora levemente, pero el modelo se sobredimensiona. Esto produce un aumento del error para todos los parámetros, siendo mucho más significativo para aquellos correlacionados entre sí. Por otro lado, el valor de dichos parámetros no varía significativamente al incluir p , que tiene un valor estadísticamente igual a 2 (perfil parabólico). Por este motivo, el valor de p se fijará en 2 para los demás ajustes, excepto que se indique lo contrario.

Antes de presentar los restantes ajustes realizados, cabe analizar la dependencia entre los parámetros k_1 y k_2 . Esta dependencia era esperable puesto que k_2 tiene en cuenta el salto total de G^* entre que empieza a salir la muestra y se alcanza la conductividad final. Por otro lado k_1 mide la pendiente de la curva de relajación. Como t_1 y t_2 son independientes, al aumentar k_1 , k_2 debe decrecer necesariamente, lo que muestra la correlación entre ambos.

No es posible eliminar sencillamente esta dependencia pero si minimizarla. La estrategia se basa en que el aumento de uno de estos parámetros involucra la disminución del otro, por lo que el producto entre ambos se mantiene relativamente constante. Es por este motivo que se analizó la posibilidad de salvar la dependencia en el ajuste por la inclusión de k_2 en la expresión de relajación. Así, la Ecuación 4-13 puede ser reescrita como:

$$S_{eq}(t) = \pi \cdot a_{eq}(t)^2 = \pi \cdot \left(a \cdot e^{\frac{2k_1 k_2 u_{max}(t-t_1)}{a^2}} \right)^2$$

Ecuación 4-26

La Tabla 4-3 muestra que la corrección no cambia significativamente los valores de los distintos parámetros pero disminuye el error de k_1 y k_2 y el grado de dependencia entre ellos, sin alterar el error de los demás parámetros. En cuanto al error de k_1 ($= k_1' \cdot k_2$), aplicando la teoría de propagación de errores⁶⁶ se obtiene un CV% de 1.9%, significativamente menor al mostrado en la Tabla 4-1.

<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>s.e.</i>	<i>CV(%)</i>	<i>Dependencias</i>
t_1 / s	2.16	0.005	0.3%	0.437
t_2 / s	12.98	0.05	0.4%	0.756
k_1' / cm	2.2E-06	3.5E-08	1.6%	0.759
k_2	1.01	0.01	1.3%	0.859
k_3 / s^{-1}	0.67	0.01	1.8%	0.485
R^2	0.9991			

Tabla 4-3: Parámetros recalculados para las condiciones del Gráfico 4-6

Otra posibilidad de salvar esta interdependencia es encontrar una ecuación que vincule k_2 con k_1 . De hecho, para la mayoría de las curvas obtenidas, cuando G^* alcanza un valor igual a 0.5 el tiempo transcurrido (al que se referirá como $t_{0.5}$), es mucho menor que t_2 , con lo cual $L_{eq}(t)$ es aproximadamente igual a $k_2 \cdot t$. Luego, operando sobre la Ecuación 4-5 se obtiene:

$$k_2 = \frac{L+l}{l} \cdot \left(1 + \frac{1}{1 - \left[e^{-k_1 \frac{2u_{max}}{a^2} (t_{0.5} - t_1)} \right]^2} \right)$$

Ecuación 4-27

El valor de $t_{0.5}$ se puede hallar a partir de las curvas experimentales, lo que reduce el número de parámetros y, de ésta forma, también simplifica el modelo. La Tabla 4-4 muestra los resultados obtenidos, observándose que los valores son estadísticamente indistinguibles respecto de los presentados en la Tabla 4-3. Lamentablemente, ésta no es necesariamente la mejor estrategia debido al error experimental al que esta sometido $t_{0.5}$: se localiza en una zona donde la conductividad presenta una mayor velocidad de cambio.

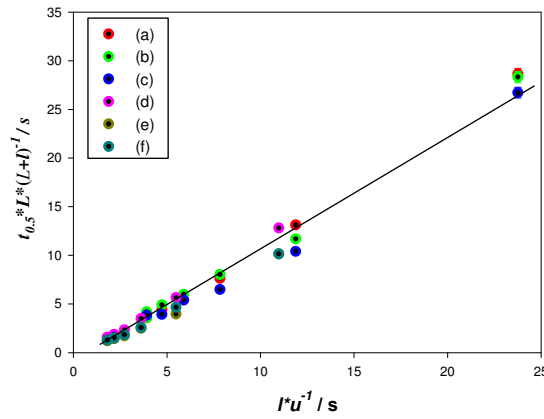
<i>Parámetro</i>	<i>Valor</i>	<i>s.e.</i>	<i>CV(%)</i>	<i>Dependencias</i>
t_1 / s	2.16	0.005	0.2%	0.396
t_2 / s	12.98	0.05	0.4%	0.731
k_1 / cm	2.3E-06	4.1E-08	1.8%	0.788
k_3 / s^{-1}	0.67	0.01	1.9%	0.473
R^2	0.9990			

Tabla 4-4: Parámetros recalculados sin k_2 para las condiciones del Gráfico 4-6

La predicción de las curvas requiere poder correlacionar los distintos parámetros entre sí y con las variables operacionales del sistema. Es por este motivo, si se elimina k_2 es necesario conocer la dependencia de $t_{0.5}$ con dichas variables. Para esto, existen dos estrategias válidas: a) considerar a $t_{0.5}$ como un parámetro más a ajustar, b) tratar de hallar, a partir de las curvas experimentales, una correlación entre $t_{0.5}$ y las variables de flujo. Experimentalmente se encontró que la estrategia a) estima los mismos valores para los distintos parámetros (y sus mismos errores) que los mostrados en la Tabla 4-2.

Se analizó entonces la posibilidad de utilizar la estrategia b), calculando los valores de $t_{0.5}$ para todas las curvas experimentales mediante regresiones lineales entre 10 puntos experimentales fijados antes y después de $G^* = 0.5$. En todos los casos se encontró una correlación adecuada ($R^2 > 0.9900$). Esta técnica de regresión resulta así más robusta para el cálculo de $t_{0.5}$ que simplemente escoger el valor más cercano a $G^* = 0.5$.

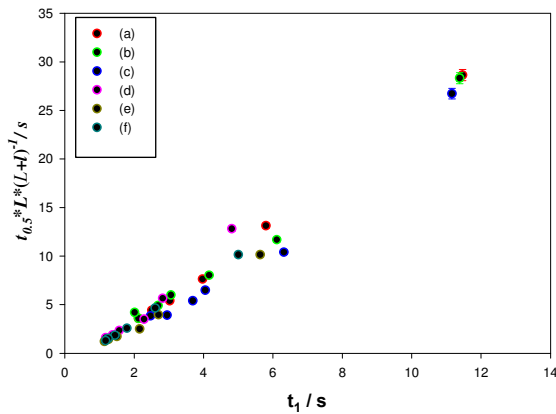
En líneas generales se encontró una relación directamente proporcional entre $t_{0.5}$ y el largo del *loop* y una relación inversa entre éste parámetro y la velocidad de flujo. Estas relaciones son dependientes de a y de L . No obstante, si se multiplica $t_{0.5}$ por $(L+l) \cdot L^{-1}$ (la inversa del factor de corrección que se utilizara en el capítulo anterior) se encuentra una relación lineal con $l \cdot \bar{u}^{-1}$ prácticamente independiente de a y L como se muestra en el Gráfico 4-7. Sin embargo, la dispersión de cada punto es inadecuada para calcular $t_{0.5}$.



(a), (b) y (c): $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm, respectivamente;
(d), (e) y (f): $l = 30.75$ cm, $a = 0.025$ cm, $L = 59, 94$ y 146 cm, respectivamente.

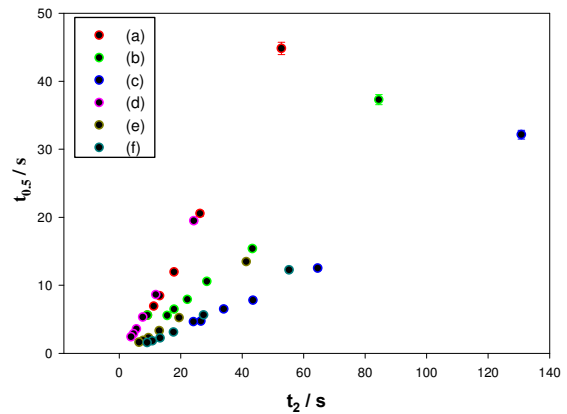
Gráfico 4-7: $t_{0.5} \cdot L \cdot (L+l)^{-1}$ vs u^{-1}

Además, la determinación experimental de $t_{0.5}$ a partir de las curvas puede ser un proceso tedioso. Para obviar este inconveniente, se analizó si existe alguna dependencia entre $t_{0.5}$ y los otros tiempos característicos de las curvas ICM (*i.e.*, t_1 y t_2). Se encontró una relación lineal entre t_1 y $t_{0.5} \cdot L \cdot (L+l)^{-1}$ con un R^2 pobre como muestra el Gráfico 4-8. En cambio se observaron muy buenas relaciones entre t_2 y $t_{0.5}$ (Gráfico 4-9) pero hasta el momento, no se han logrado encontrar las dependencias exactas de la ordenada al origen y la pendiente con L y a . Estas dependencias son necesarias si se desea calcular $t_{0.5}$ antes de realizar el ajuste y así no incluirlo como parámetro.



(a), (b) y (c): $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm resp.;
(d), (e) y (f): $l = 30.75$ cm, $a = 0.025$ cm, $L = 59, 94$ y 146 cm resp.

Gráfico 4-8: $t_{0.5} \cdot L \cdot (L+l)^{-1}$ vs t_1



(a), (b) y (c): $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm resp.;
(d), (e) y (f): $l = 30.75$ cm, $a = 0.025$ cm, $L = 59, 94$ y 146 cm resp.

Gráfico 4-9: $t_{0.5}$ vs t_2

Por estos motivos, las curvas se ajustaron escribiendo $t_{0.5}$ como k_4 por t_2 . Si bien agregar nuevos parámetros a ajustar y expresar los parámetros “viejos” en función de estos nuevos parece una complicación, resultó indispensable a la hora de poder disminuir variaciones aleatorias en las dependencias de los parámetros en función de las distintas condiciones de

contorno. La siguiente Tabla presenta los valores obtenidos para cada uno de los parámetros y el error de estimación de los mismos. Una prueba piloto de ajuste de las demás curvas mostró que esta última modificación es la que rinde los mejores resultados para poder comparar entre sistemas.

Parámetro	Valor	s.e.	CV(%)	Dependencias
t_1 / s	2.157	0.005	0.3%	0.467
t_2 / s	12.99	0.05	0.4%	0.923
k_1 / cm	2.25E-06	6.1E-08	2.1%	0.905
k_4	0.259	0.001	0.4%	0.830
k_3 / s^{-1}	0.68	0.01	1.9%	0.484
R^2	0.9991			

Tabla 4-5: Parámetros recalculados para las condiciones del Gráfico 4-6, escribiendo $t_{0.5} = k_4 \cdot t_2$

El cálculo de los errores en la estimación de un cierto parámetro “o” y la evaluación de la reproducibilidad del método se realizará considerando los intervalos de confianza ($IC_{\bar{o}}$) para su valor medio (\bar{o}) a un nivel del 95%. Dichos intervalos se calculan a través de la Ecuación 4-28.

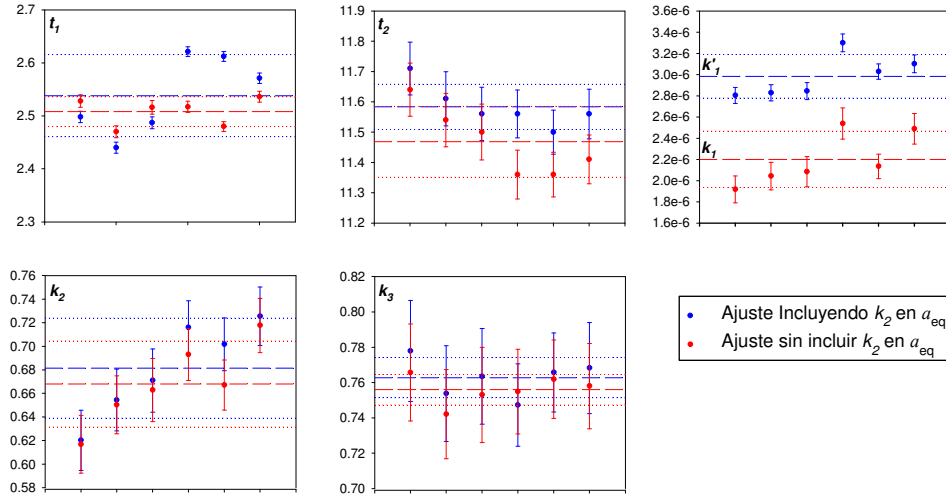
$$valor = \bar{o} \pm IC_{\bar{o}} = \bar{o} \pm s.e._{\bar{o}} \cdot t_{\alpha, g.l.}$$

Ecuación 4-28

donde $t_{\alpha, g.l.}$ es el estadístico t de Student⁶⁶ para el grado de significancia deseado ($\alpha = 0.05$, para el 95 % de confianza) y para los grados de libertad ($g.l.$) calculados como el número de puntos experimentales menos el número de parámetros de la regresión. Si el número de puntos experimentales es mayor a 300 (como es el caso de todas las experiencias realizadas), este valor puede considerarse igual a 1.96. En el caso de que se quiera obtener el intervalo de confianza para el promedio de n réplicas de un mismo parámetro, $g.l.$ es igual a $n-1$ y $s.e.$ a la desviación estándar dividido la raíz cuadrada de n .

El cálculo del error de k_2 a través del ajuste de k_4 implica la propagación del error de los parámetros k_1 , k_4 , t_1 y t_2 como se discute en el Apéndice 1. La mayor suposición que se debe hacer al propagar dichos errores es la independencia entre parámetros, lo cual no es estrictamente cierto como se mostrará, lo que obligaría a su vez a incluir términos que tengan en cuenta esta covarianza. Esto complica en gran medida el cálculo del error por lo que no se incluyó en el trabajo.

Para finalizar esta sección se presentará el ajuste realizado a las réplicas mostradas en el Capítulo anterior. El Gráfico 4-10 muestra los parámetros ajustados a dichas curvas experimentales cuando k_2 se toma como parámetro de ajuste, mientras que el Gráfico 4-11 muestra los mismos parámetros con el cálculo de k_2 a través del ajuste de k_4 .

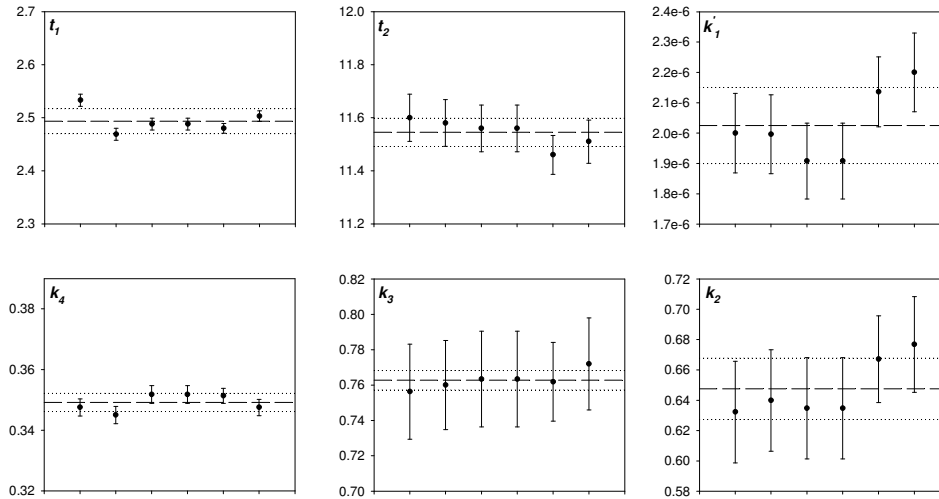


$L = 65 \text{ cm}$, $l = 24 \text{ cm}$, $q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $a = 0.025 \text{ cm}$.

Nota: Las líneas de control estadístico rojas y azules corresponden a los puntos rojos y azules respectivamente.

Gráfico 4-10: Parámetros de ajuste para 6 réplicas (Ajustando k_2).

En el Gráfico 4-10 y en Gráfico 4-11 se incluyeron las líneas de control estadístico. La línea central segmentada representa el promedio (entre réplicas) de los valores ajustados para cada parámetro, mientras que las líneas punteadas representan el intervalo de confianza para un nivel del 95%. Cuanto menor sea la influencia de la variación aleatoria experimental sobre un cierto parámetro, más próximos al valor medio estarán localizadas los IC. Por otro lado, las barras de error representan los IC para la estimación de cada parámetro obtenida a través del modelo.



$$L = 65 \text{ cm}, l = 24 \text{ cm}, q = 0.73 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, a = 0.025 \text{ cm}.$$

Gráfico 4-11: Parámetros de ajuste para 6 réplicas (calculando k_2 a través de $t_{0.5}$).

De la comparación entre la variación experimental y la debida a la realización del ajuste de las curvas, se concluye que:

- el error en la estimación de t_1 a través del ajuste es despreciable frente a la varianza experimental, la cual puede considerarse a su vez no significativa ($\sigma \approx 0.1 \text{ s}$)
- la influencia de la varianza experimental en k_1 , k'_1 , k_2 , k_4 y t_2 es del orden del error en la estimación de dichos parámetros, aunque para estos casos es más significativo que para t_1 .
- en el caso de k_3 , el error estimado a través del ajuste es mayor que la varianza experimental, aunque puede considerarse aceptable ya que el CV es 2%.
- Si los gráficos se realizan sin incluir k_2 en la Ecuación 4-13, las variaciones encontradas son similares para todos los parámetros (los errores de estimación presentan sólo una disminución del 0.1%), excepto para k_1 donde el error de la estimación crece en un 100%. Por otro lado se encuentra que el valor ajustado para k_1 en este caso, es similar al producto de $k'_1 \cdot k_2$ obtenido cuando se incluye k_2 en la ecuación de relajación, pero con un error de estimación mayor.

De esta forma, se ha mostrado que el modelo propuesto ajusta las curvas experimentales de forma adecuada y el error cometido no es mayor que la varianza propia del método. Se ha logrado disminuir la dependencia entre los parámetros incluyendo k_2 en la ecuación de relajación y a través del ajuste de $t_{0.5}$. En el primer caso, los valores obtenidos para los

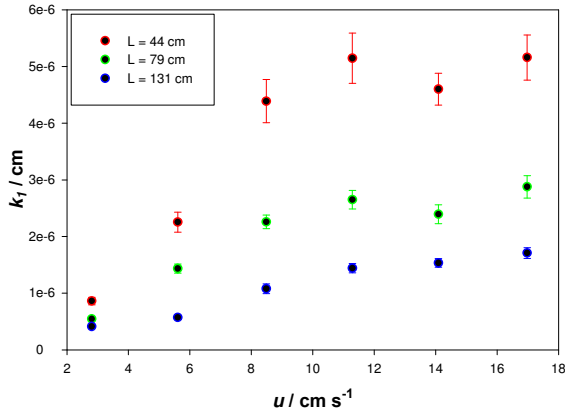
parámetros a través del ajuste son directamente comparables con los obtenidos a través del modelo original, debiéndose realizar el producto $k_1' \cdot k_2$ para poder compararlo con k_1 . De esta manera se pueden corroborar los resultados obtenidos a través de ambos modelos en el caso de que se sospeche de algún comportamiento anómalo. Sin embargo, las curvas se ajustarán sólo a través del modelo modificado.

Modificaciones adicionales en el modelo

Antes de presentar el significado físico de los parámetros del modelo y su dependencia con las variables operacionales del sistema, se analizarán ciertos hechos relacionados con el ajuste de k_1 y k_2 . Si bien estos parámetros se ajustaron con un error aceptable, las dependencias observadas con ciertas variables operacionales llevaron a replantear las bases del modelo. Cabe señalar que no se encontraron inconvenientes con el ajuste de t_1 , t_2 y k_3 , de los cuales se hablará en la próxima sección.

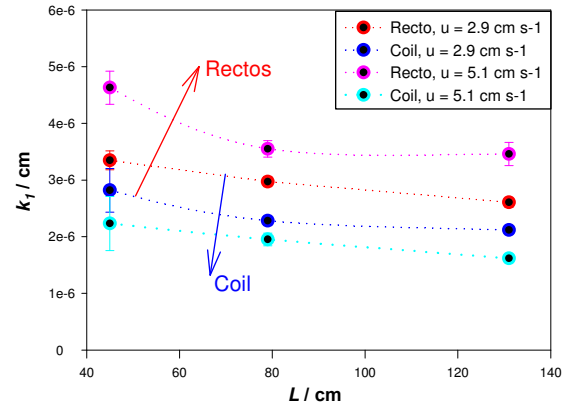
El parámetro k_1 parece estar inversamente relacionado con la capacidad de la reposición radial que presenta un sistema. Como se verá, la dependencia de k_1 con la velocidades de flujo para reactores rectos y *coils* muestra claramente que este parámetro es mayor en tubos rectos ya que presentan menor capacidad de redistribuir radialmente la masa del puso inyectado (ver Capítulo 2). De esta forma, se puede asociar un mayor valor de k_1 con un mayor grado de dispersión, puesto que el radio del cilindro equivalente es menor.

Las dependencias encontradas entre k_1 y l , \bar{u} y a están de acuerdo con esta idea. Sin embargo, cuando se analiza la influencia del largo del reactor sobre k_1 aparece un patrón de variación inesperado para los considerandos del modelo. El Gráfico 4-12 y Gráfico 4-13 muestran que k_1 disminuye al aumentar el largo del reactor, hecho que se contrapone con la asociación del aumento de la dispersión de un sistema con el aumento de k_1 . Consecuentemente, se analizó si este efecto estaba producido por la dependencia entre k_1 y k_2 .



$a = 0.025$ cm, $L = 59, 94$ y 146 cm, $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66$ y 2.00 cm³ min⁻¹, $l = 30.75$ cm, tubos rectos.

Gráfico 4-12: Dependencia de k_1 con \bar{u} para L variable



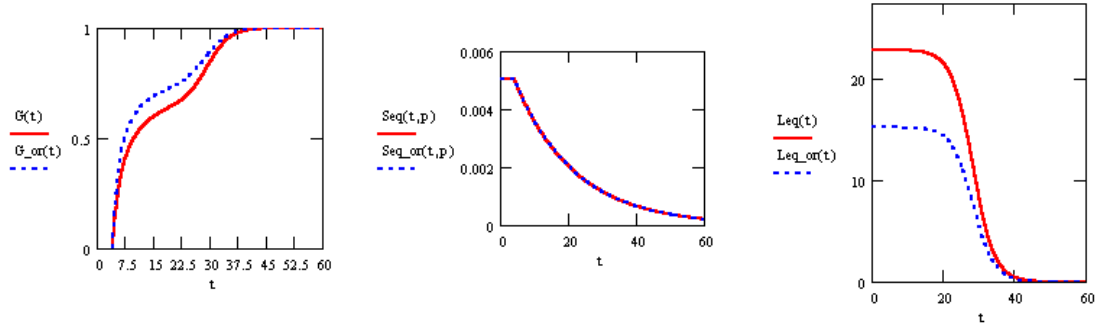
$l = 25$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm, $q = 0.66$ y 1.66 cm³ min⁻¹, $a = 0.04$ cm, tubos rectos y en coil. Las flechas indican la tendencia al aumentar \bar{u} .

Gráfico 4-13: Dependencia de k_1 con L con \bar{u} como variable para tubos rectos y en coil.

Es así que se presentarán a continuación las dependencias encontradas para el parámetro k_2 . Si se considera que este parámetro multiplica a $l \cdot (L+l)^{-1}$, el mismo puede interpretarse como una constante de proporcionalidad global que mira al sistema como un todo. Parece estar conformado por una componente geométrica, que depende de la geometría del *manifold* y una componente (de masa) que tiene en cuenta el factor de dilución aplicado cuando no pesa la función de distribución de masa. Como tal, se observa una cierta independencia con la velocidad de flujo y una dependencia lineal de $k_2 \cdot l$ con el largo del reactor utilizado

Por otro lado, el parámetro k_4 ya se ha definido y representa la fracción del tiempo de aparición en la que el sistema posee un $G^* = 0.5$. Cabe recordar que para este cálculo se supone que $L_{eq}(t) \approx k_2 \cdot l$ y no es estrictamente correcto cuando la relación $l \cdot L^{-1}$ es grande. Quizás k_2 sea el parámetro que le otorga la mayor debilidad al modelo. Su evaluación, tanto a través del ajuste de k_4 como de su ajuste directo, es dificultosa puesto que esta altamente correlacionado con k_1 .

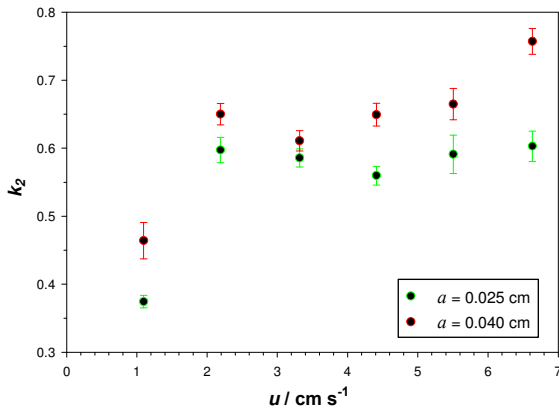
La Figura 4-6 muestra el efecto de incrementar k_2 en un 50% (curva roja) respecto de su valor original (curva azul) en el perfil de la curva ICM y en las dimensiones del cilindro equivalente. Como puede verse esta variación sólo afecta la longitud del pulso equivalente y, por ende, la magnitud del segundo salto de conductancia. Un incremento de k_2 es similar a una disminución de k_1 .



$$L = 82 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, a = 0.04 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

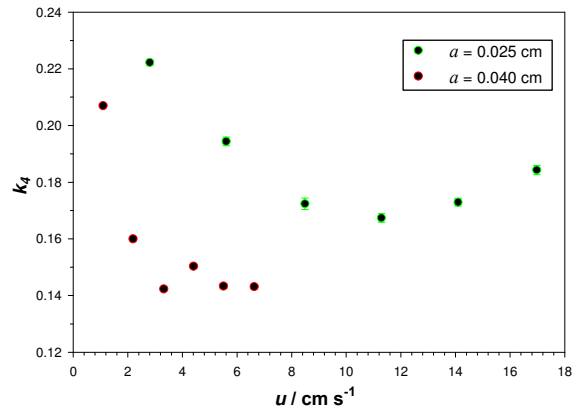
Figura 4-6: Efecto de k_2 sobre $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$

Cuando se analiza la dependencia de k_2 y k_4 con la velocidad de flujo se encuentra que hay una cierta independencia de k_2 y \bar{u} , mientras que k_4 disminuye exponencialmente cuando \bar{u} aumenta (Gráfico 4-14 y Gráfico 4-15). Nótese que la curva verde del Gráfico 4-15 cambia su tendencia a velocidades de flujo altas, lo que se corresponde con un problema de ajuste del modelo: el primer salto de las curvas ajustadas es menos pronunciado que el de las experimentales, por lo que aumenta el valor de $t_{0.5}$.



Tubos rectos, $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66$ y $2.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
 $a = 0.025 \text{ cm}$, $L = 146 \text{ cm}$, $l = 30.75 \text{ cm}$
 $a = 0.040 \text{ cm}$, $L = 128 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$

Gráfico 4-14: Dependencia de k_2 con \bar{u}

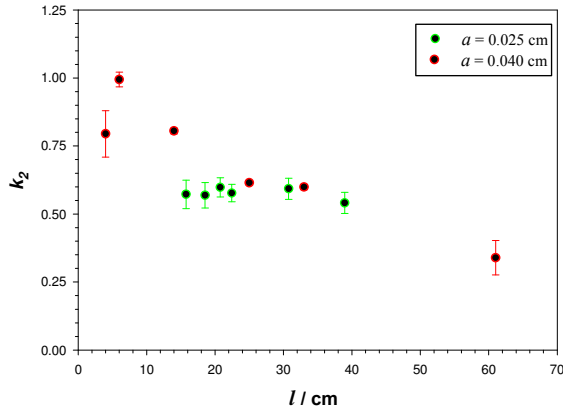


Tubos rectos, $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66$ y $2.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
 $a = 0.025 \text{ cm}$, $L = 146 \text{ cm}$, $l = 30.75 \text{ cm}$
 $a = 0.040 \text{ cm}$, $L = 94 \text{ cm}$, $l = 25 \text{ cm}$

Gráfico 4-15: Dependencia de k_4 con \bar{u}

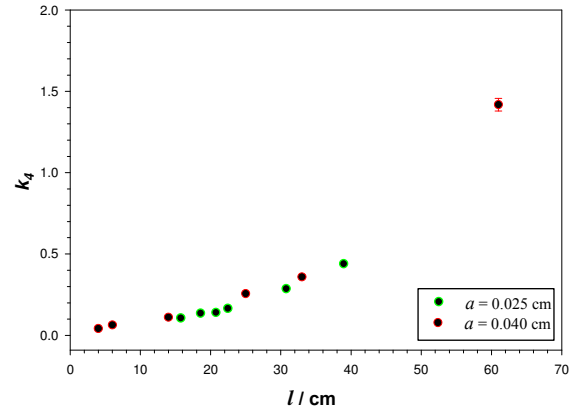
Estos problemas de ajuste influyen en k_1 y k_2 haciendo difícil la estimación de estos parámetros, aunque no afectan a la estimación de t_1 , t_2 y k_3 .

En cuanto al largo del *loop*, en el Gráfico 4-16 y el Gráfico 4-17 se muestran las dependencias encontradas para k_2 y k_4 con l , respectivamente, para dos radios de tubos diferentes manteniendo constante el caudal volumétrico q (nótese que de esta manera \bar{u} es diferente en cada caso).



$a = 0.025$ cm, $L = 94$ cm, tubo recto, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹
 $a = 0.040$ cm, $L = 102$ cm, tubo recto, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹

Gráfico 4-16: Dependencia de k_2 con l

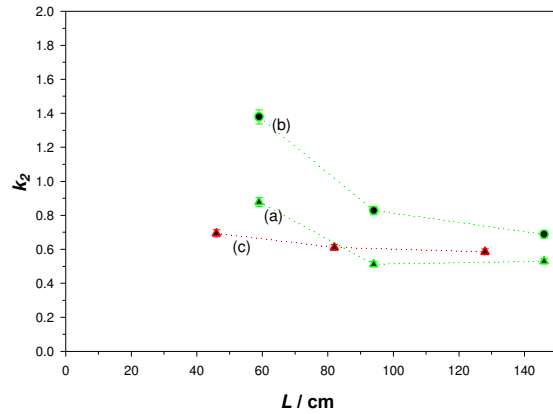


$a = 0.025$ cm, $L = 94$ cm, tubo recto, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹
 $a = 0.040$ cm, $L = 102$ cm, tubo recto, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹

Gráfico 4-17: Dependencia de k_4 con l

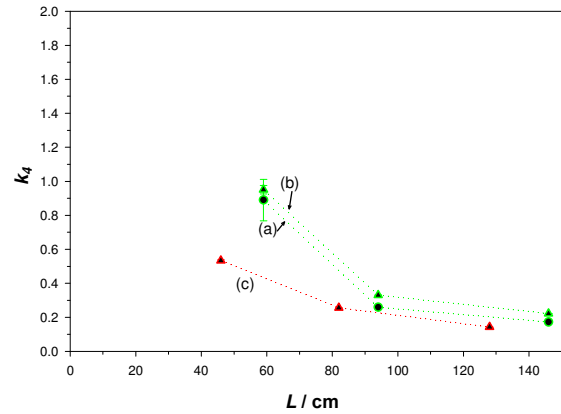
La estimación del valor de k_2 para $a = 0.04$ cm y $l = 61$ cm posee un error sistemático grave, ya que la curva experimental no coincide con el patrón general de variación, a lo que se suma el hecho de que $L_{eq}(l) \ll k_2 \cdot l$ a $G^* = 0.5$.

Respecto de la dependencia de k_2 y k_4 con L , no hay mucho que pueda concluirse excepto una disminución no lineal de estos parámetros al aumentar L , como se muestra en el Gráfico 4-18 y en el Gráfico 4-19.



tubos rectos, (a) $a = 0.025$ cm, $l = 30.75$ cm, $\bar{u} = 8.4$ cm s⁻¹;
 (b) $a = 0.025$ cm, $l = 30.75$ cm, $\bar{u} = 2.8$ cm s⁻¹; (c) $a = 0.04$ cm,
 $l = 25$ cm, $\bar{u} = 3.31$ cm s⁻¹

Gráfico 4-18: Dependencia de k_2 con L



tubos rectos, (a) $a = 0.025$ cm, $l = 30.75$ cm, $\bar{u} = 8.4$ cm s⁻¹;
 (b) $a = 0.025$ cm, $l = 30.75$ cm, $\bar{u} = 2.8$ cm s⁻¹; (c) $a = 0.04$ cm,
 $l = 25$ cm, $\bar{u} = 3.31$ cm s⁻¹

Gráfico 4-19: Dependencia de k_4 con L

Dadas las falencias del modelo en la estimación de k_1 y k_2 se decidió realizar un ligero reajuste del mismo. Por lo visto en el Capítulo 2 y como se mostrará en el siguiente capítulo, cuando se inyecta un pulso de muestra en un sistema FIA, no existe una variación marcada de la fracción radial del tubo ocupada por la muestra. Por otro lado, a medida que

transcurre el tiempo, la concentración media de la muestra disminuye, mientras que se incrementa la longitud que la misma ocupa.

El modelo utilizado hasta este punto describe a la muestra como un cilindro equivalente cuyo radio se reduce en función del tiempo, mientras que su largo permanece constante hasta que la muestra comienza a salir del sistema. La concentración de muestra dentro del cilindro es constante e igual a la concentración inicial. Este modelo asocia la reducción radial del cilindro a la disminución de la concentración media de la muestra.

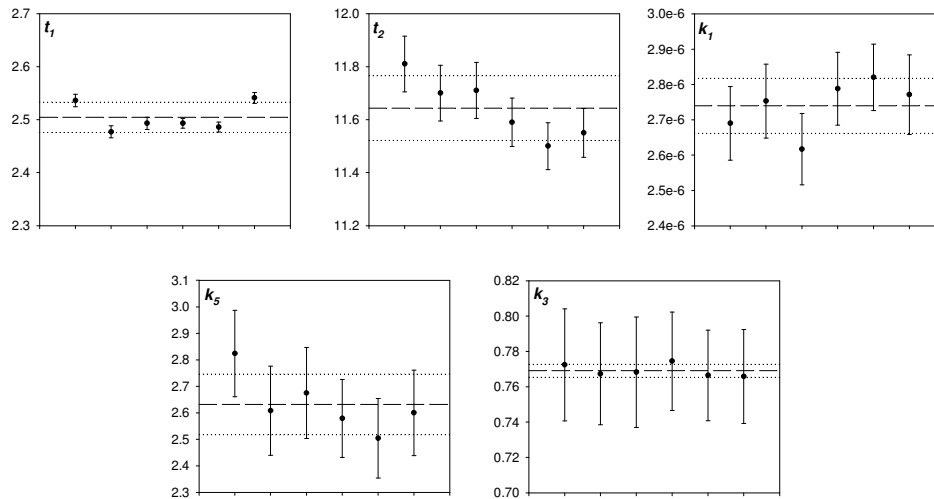
De forma similar, la disminución de la concentración media de la muestra en el sentido longitudinal debida a su estiramiento podría asociarse con una disminución de la longitud equivalente. Se modificó entonces la Ecuación 4-20, considerando que $L_{eq}(t)$ disminuye en función del tiempo, desde el instante posterior a la inyección. Para no complicar la función excesivamente, se analizó dicha disminución de manera fenomenológica considerando un decrecimiento lineal, proporcional a la raíz cuadrada o exponencial en función del tiempo.

De todas ellas, la segunda función fue la que mostró un mejor ajuste con los datos experimentales en término de la magnitud de los errores residuales del ajuste y de los errores en la determinación del valor de los parámetros. En lugar de la Ecuación 4-20, se eligió la que sigue para modelar $L_{eq}(t)$:

$$L_{eq}(t) = \frac{(l - k_5 \cdot \sqrt{t})}{1 + e^{k_3 \cdot (t - t_2)}}$$

Ecuación 4-29

La Tabla 4-6 y Gráfico 4-20 resumen el análisis comparativo de la reproducibilidad del sistema experimental en términos de coeficiente de variación con el error de estimación de los parámetros calculados a través de este modelo (de igual modo a lo que fuera presentado en el Gráfico 4-11). Las conclusiones generales enumeradas anteriormente siguen siendo válidas.

Gráfico 4-20: Parámetros de ajuste para 6 réplicas (ajustando k_5).

<i>Parámetro</i>	<i>Medía</i>	<i>CV% Experimental</i>	<i>CV% Modelo</i>
t_1 / s	2.50	1.1%	0.2%
t_2 / s	11.6	1.0%	0.4%
k_1 / cm	2.8E-06	3.9%	1.9%
$k_5 / cm \ s^{-0.5}$	2.6	4.1%	3.2%
k_3 / s	0.77	0.5%	1.9%

Tabla 4-6: Comparación de la reproducibilidad experimental y el error del ajuste para el modelo utilizado

En la siguiente sección se presentarán y discutirán el significado físico de los parámetros del modelo y las dependencias encontradas entre estos y las variables operacionales.

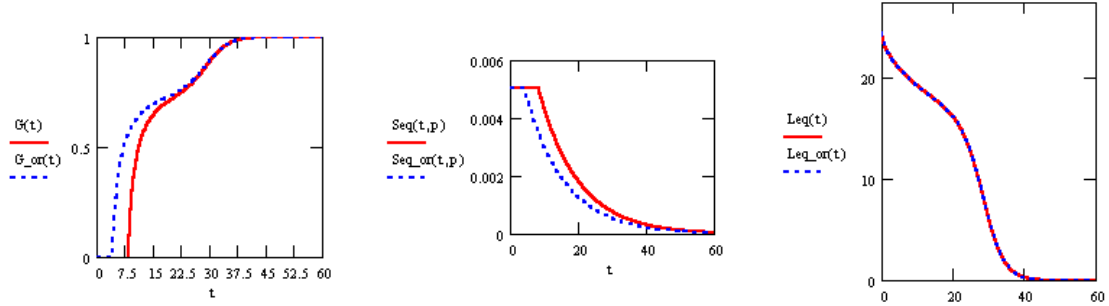
El significado físico de los parámetros y su dependencias con las variables del sistema

a) t_1

a_1) Significado físico de t_1

El parámetro t_1 estima el instante a partir del cual se observa la relajación radial del sistema y, tal como se determinó en el capítulo anterior, depende de las condiciones hidrodinámicas dentro del *loop*. De esta forma se espera que este parámetro sea función del largo del *loop* utilizado y de la velocidad lineal dentro del mismo, e independiente de las demás variables. La Figura 4-7, muestra el efecto de incrementar t_1 al doble (curva roja) respecto de su valor original (curva azul) en el perfil de la curva ICM y en las dimensiones del cilindro

equivalente. Como puede verse, no afecta la longitud equivalente del cilindro, ni la velocidad de relajación del área del mismo, pero sí influye en el tiempo en que comienza a producirse dicha relajación.

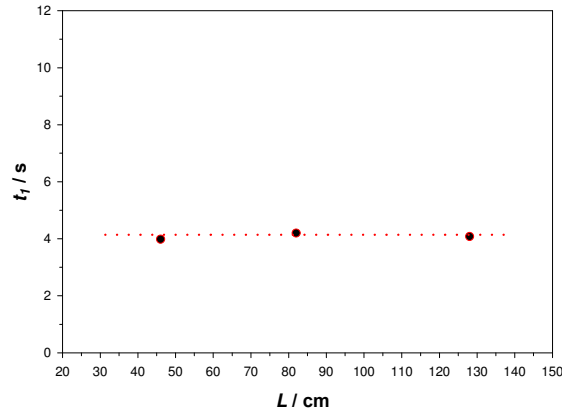


$$L = 82 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, a = 0.04 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Figura 4-7: Efecto de t_l en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$

a₂) Influencia del largo del reactor en t_l

El Gráfico 4-21 permite observar que el parámetro t_l es independiente de L . Gráficos similares se obtienen al variar L en tanto se mantengan constantes todas las demás variables operacionales.



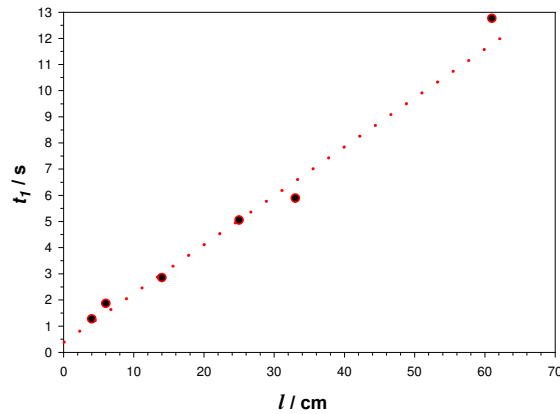
$$a = 0.04 \text{ cm}, L = 46, 82 \text{ y } 128 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Gráfico 4-21: Dependencia de t_l con L

a₃) Influencia del largo del loop en t_l

Si se mantienen constantes el largo del reactor, la velocidad de flujo y el radio de los conductos, se encuentra una relación directamente proporcional entre t_l y l como puede observarse en el Gráfico 4-22. Si bien se presenta el valor obtenido para el ajuste cuando $l = 61$ cm, cabe destacar que para este sistema el ajuste logrado no es bueno en la primera sección de la curva, lo que implica que los valores de t_l , k_1 y k_5 no son confiables.

La regresión lineal realizada con los puntos experimentales mostrados en dicho gráfico ($a = 0.04$ cm) rinde una pendiente igual a $0.20 \pm_{95\%} 0.03$ cm s⁻¹, una ordenada al origen igual a $0.25 \pm_{95\%} 0.30$ cm y un coeficiente de correlación lineal (R^2) igual a 0.9908.



$a = 0.04$ cm, $L = 102$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹, tubos rectos

Gráfico 4-22: Dependencia de t_l con l

a₄) Influencia de la velocidad lineal de flujo

El Gráfico 4-23 muestra el efecto de la velocidad lineal de flujo sobre t_l . Puede verse una relación inversa entre t_l y \bar{u} que es concordante con lo mostrado en el capítulo anterior. De hecho, la regresión $\log(t_l)$ vs $\log(\bar{u})$, rinde una pendiente de $-0.96 \pm_{95\%} 0.06$ con un coeficiente de correlación (R^2) igual a 0.9864, mientras que la regresión lineal t_l vs \bar{u}^{-1} rinde un $R^2 = 0.9956$ (pend. = $11.9 \pm_{95\%} 0.4$ cm, ord. = $0.5 \pm_{95\%} 0.2$ s). La ordenada de esta última regresión es próxima a cero y, teniendo en cuenta la varianza en el eje temporal, puede considerarse estadísticamente igual a cero.

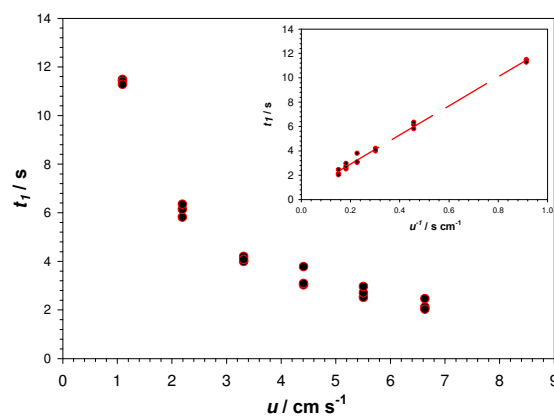


Gráfico interno: t_l vs \bar{u}^{-1}

$a = 0.04$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm, $l = 25$ cm, tubos rectos

Gráfico 4-23: Dependencia de t_l con \bar{u}

Puesto que t_l tiene una relación directamente proporcional con l , la pendiente de la regresión t_l vs \bar{u}^l puede dividirse por l , obteniéndose la siguiente expresión para éste parámetro:

$$t_l = (0.48 \pm_{95\%} 0.02) \cdot \frac{l}{\bar{u}}$$

Ecuación 4-30

Cabe analizar finalmente, si la constante de proporcionalidad depende del diámetro del tubo utilizado.

a₅) Influencia del radio del tubo en t_l

El Gráfico 4-24 muestra la dependencia de t_l con \bar{u} para tubos de dos radios diferentes (0.025 cm y 0.04 cm). Como se muestra, existe una relación lineal cuando se considera todo el conjunto de datos experimentales, obteniéndose para la regresión mostrada en el gráfico interno una pendiente igual a $11.9 \pm_{95\%} 0.4$, una ordenada igual a $0.5 \pm_{95\%} 0.2$ y un R^2 de 0.9930. Estos coeficientes son muy cercanos a los mostrados anteriormente en donde la regresión lineal se realizara sólo para $a = 0.04$ cm. Sin embargo esto no muestra una independencia entre a y t_l ya que la diferencia entre los largos de *loop* utilizados (31 y 25 cm), si bien pequeña, es significativa.

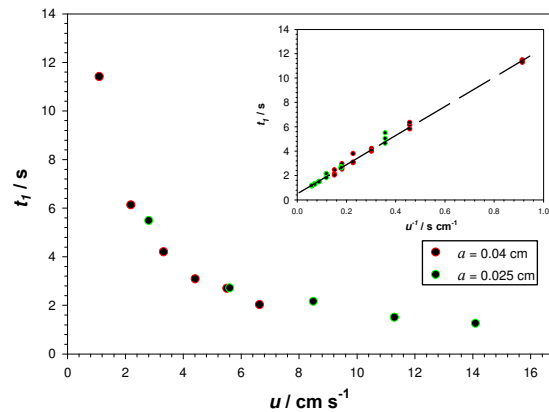


Gráfico interno: t_l vs \bar{u}^l

tubos rectos; en verde $a = 0.025$, $l = 25$ cm, $L = 59, 95$ y 146 cm; en rojo: 0.04 cm, $l = 25$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm.

Gráfico 4-24: Dependencia de t_l con a (en función de \bar{u})

Las relaciones lineales encontradas, permiten escribir a t_l como:

$$t_1 = k_6 \cdot \frac{l}{\bar{u}}$$

Ecuación 4-31

donde k_6 dependería únicamente de a . Sin embargo, si se calculan los valores de k_6 a través de las regresiones t_1 vs \bar{u} y t_1 vs l , no se encuentran diferencias significativas para los distintos valores de a utilizados. El valor mínimo de k_6 calculado es 0.44 ± 0.04 y el máximo 0.51 ± 0.04 con un valor medio igual a 0.049 ± 0.04 . De esta forma puede considerarse que la influencia de a sobre t_1 no es significativa, por lo menos para los valores de a utilizados y aproximar k_6 a 0.5.

En primera instancia el hecho de que t_1 resulte independiente de a es llamativo ya que al disminuir el radio del *loop* disminuyen las distancias radiales favoreciendo la redistribución de masa lo que se traduciría en un aumento de t_1 . Sin embargo, para una misma velocidad lineal de flujo media (\bar{u}), el gradiente radial de velocidades es más marcado para el tubo de menor radio. Según el modelo adoptado estos dos efectos están contrapuestos ya que el mayor gradiente tendería a una relajación del sistema más rápida. Si bien una observación detallada de los datos experimentales muestra que los valores de t_1 obtenidos son ligeramente superiores al disminuir el valor del radio (si se mantienen constantes \bar{u} y l), dentro del error experimental estas diferencias no son significativas.

b) k_1

b₁) Significado físico de k_1

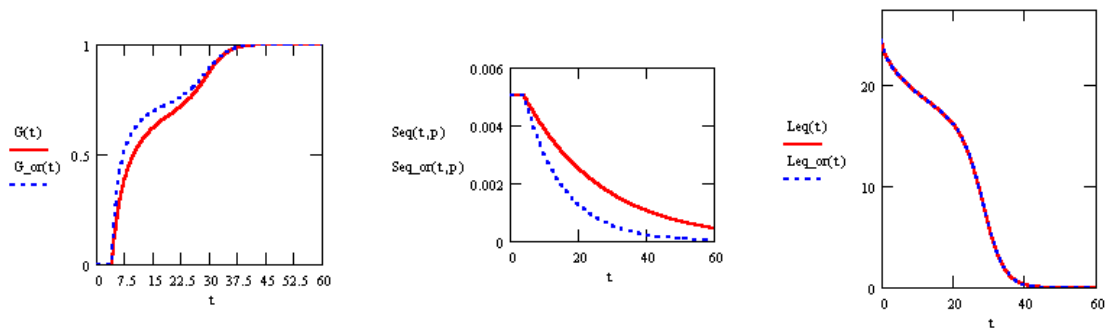
El valor de k_1 influye en la fuerza de reposición radial de masa. Si se tiene en cuenta la Ecuación 4-13, esta fuerza es directamente proporcional al producto $k_1 \cdot \bar{u} \cdot a^2$, el cual tiene unidades de frecuencia. Más aún, si se considera $k_1 \cdot \bar{u}$ tiene las mismas unidades que un coeficiente de difusión y que los ordenes de magnitud calculados para dicho producto coinciden con el coeficiente de difusión de las sustancias utilizadas, entonces se podría evaluar su comportamiento en base a los números adimensionales definidos en el Capítulo 2:

- el producto $k_1 \cdot \bar{u} \cdot a^2 \cdot t \cdot t_R^{-1}$, al que se referirá como τ' , es equivalente al número de Fourier evaluado en el tiempo t . Este parámetro evaluado en t_R es igual a $k_1 \cdot \bar{u} \cdot a^2$.
- el producto $\bar{u} \cdot a \cdot (k_1 \cdot \bar{u})^{-1} = a \cdot k_1^{-1}$, al que se referirá como Pe_r' , es equivalente al número de Peclet radial.

Por otro lado, la dependencia de k_r con la velocidad de flujo para reactores rectos y en *coils* muestra que k_r aumenta al disminuir la capacidad de reposición radial de masa.

En síntesis, este parámetro puede ser considerado como una constante de relajación del sistema y da una idea de cuánto se puede “comprimir” radialmente el cilindro equivalente. A mayor compresión, mayor k_r y mayor dispersión puesto que el radio del cilindro equivalente es menor. De esta forma, este parámetro es característico de la geometría del sistema, ya que “ve” al *manifold* como un todo y expresa cuánto se relajará la muestra antes de abandonar el reactor.

La Figura 4-8 muestra cómo afecta la disminución de k_r a la mitad (curva roja) respecto de su valor original (curva azul) en el perfil de la curva ICM y las dimensiones del cilindro equivalente. Como puede verse, esta variación sólo influye en la velocidad con que disminuye el área de dicho cilindro.

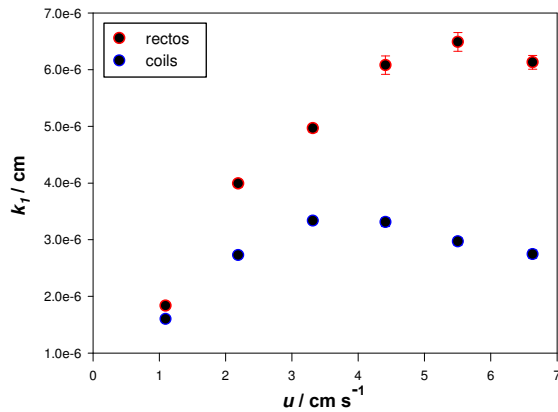


$$L = 82 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, a = 0.04 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Figura 4-8: Efecto de k_r en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$

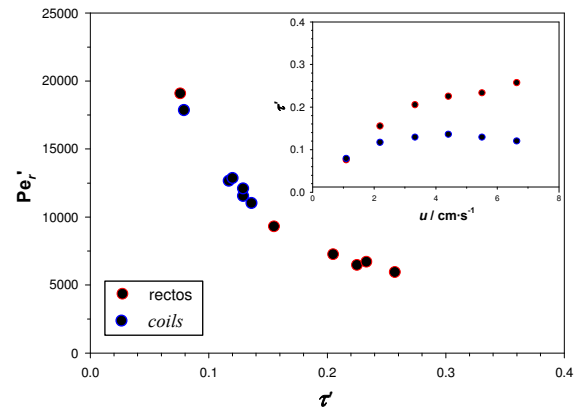
b₂) Influencia de la velocidad lineal de flujo y la configuración espacial del reactor

El Gráfico 4-25 muestra cómo varía k_r con la velocidad lineal de flujo para reactores rectos y en *coil*. Puede verse que las diferencias entre estos dos tipos de reactores no son significativas a bajas velocidades, mientras que se acentúan a medida que la velocidad aumenta, encontrándose, siempre, valores menores de k_r para tubos en *coil*.



$a = 0.04$ cm, $L = 128$ cm, $l = 25$ cm, tubos rectos y en *coil*

Gráfico 4-25: Dependencia de k_l con \bar{u} y con la configuración espacial del reactor



$a = 0.04$ cm, $L = 128$ cm, $l = 25$ cm, tubos rectos y en *coil*

Gráfico 4-26: Pe_r' y τ para tubos rectos y en *coil*

Se observa también que el perfil global de k_l vs \bar{u} para cada tipo de reactor es diferente. Cabe aclarar que, como \bar{u} y t_R son similares para reactores rectos y en *coil* del mismo largo y diámetro interno, es equivalente realizar el análisis de k_l o del producto $k_l \cdot \bar{u} \cdot a^{-2} \cdot t_R^{-1}$. A bajas velocidades de flujo ambos reactores muestran un aumento de k_l al aumentar \bar{u} . Sin embargo, a un cierto valor de \bar{u} , los reactores en *coil* comienzan a mostrar un aumento menos abrupto de k_l y si se aumenta aún más la velocidad, este parámetro tiende a disminuir. En cambio, para reactores rectos, el valor de k_l sigue aumentando hasta alcanzar un *plateau*, haciéndose independiente de \bar{u} . Analizando estas diferencias para distintos valores de L , se observa que se hacen más marcadas a medida que se aumenta el largo del reactor.

Si se analiza el efecto de la variación de k_l sobre τ' y Pe_r' puede verse que estos número adimensionales no están directamente correlacionados con el τ y el Pe_r definidos en el Capítulo 2. Por ejemplo, al aumentar \bar{u} , t_R siempre disminuye con lo cual τ también disminuye. Sin embargo, en el caso de τ' el efecto es el contrario, porque si bien t_R disminuye el producto $k_l \cdot \bar{u}$ crece en mayor proporción, provocando así un aumento en τ' (Gráfico 4-26 *inset*).

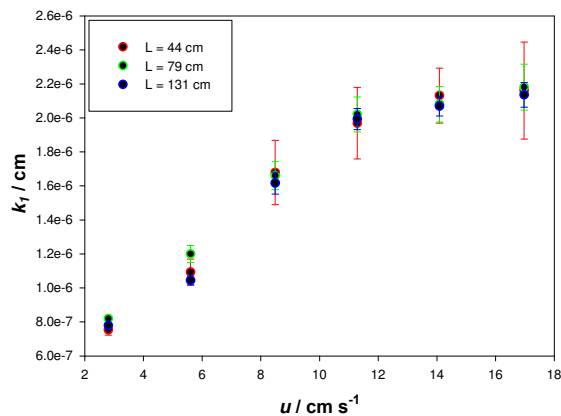
No obstante, puede intentarse aplicar los conceptos de Pe_r y τ al análisis la curva Pe_r' vs τ' (Gráfico 4-26). Por un lado, puede verse que la tendencia general de la curva Pe_r' vs τ' es independiente de la geometría del reactor, lo que puede traducirse en que el cambio de la geometría del reactor cambia la condiciones de contorno convectivas y difusivas, aunque se mantengan constante las demás variables operacionales del sistema. Más aún, puede decirse que los reactores en *coil* aumentan la contribución convectiva en el transporte de

masa (ya que, comparados con los reactores rectos, para la misma \bar{n} aumentan Pe_r' y disminuyen τ'), a causa, quizás, de la aparición de los flujos secundarios. De esta forma, un aumento de Pe_r' puede atribuirse a una mayor reposición radial de masa, mientras que un aumento en τ' podría asimilarse a un mayor estiramiento axial.

Se ha explicado en la sección anterior que al aumentar k_f aumenta la velocidad de relajación radial. Por ende, un valor bajo de este parámetro muestra evidencia de una mayor preservación de la identidad de la muestra. Estas observaciones están de acuerdo con lo presentado en el Capítulo 2 sobre la mayor eficiencia de los reactores en *coil* para controlar la dispersión. Esta eficiencia en el control de la dispersión crece si se aumenta el número de veces en que se altera la dirección de la velocidad de flujo dentro del reactor. Este efecto es más notorio al aumentar \bar{n} y L , que coincide con el comportamiento manifestado por k_f .

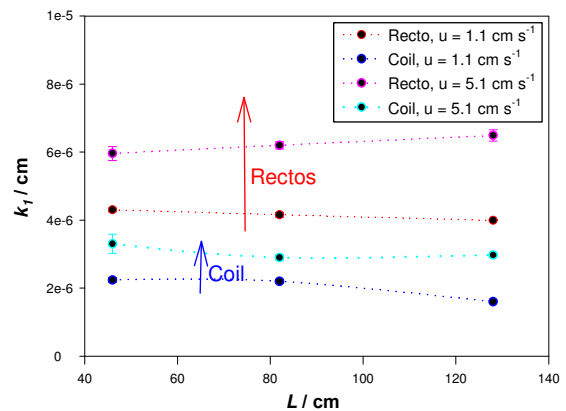
b₃) Influencia del largo del reactor

Cuando se analiza la influencia del L sobre k_f , se observa que, si se considera el error de estimación, k_f resulta independiente del largo del reactor, como se muestra en el Gráfico 4-27 y Gráfico 4-28. Esto indica que la velocidad de relajación para sistemas en donde sólo se cambia L es la misma, alcanzándose un estado más disperso al aumentar el largo, sólo porque el proceso dispersivo continúa.



$a = 0.025 \text{ cm}$, $L = 59, 94, 146 \text{ cm}$, $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66$ y $2.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $l = 30.75 \text{ cm}$, tubos rectos.

Gráfico 4-27: Dependencia de k_f con \bar{u} para L variable



$a = 0.04 \text{ cm}$, $L = 46, 82, 128 \text{ cm}$, $q = 0.66, 1.66 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $l = 25 \text{ cm}$, tubos rectos y en *coil*. Las flechas indican la tendencia encontrada al aumentar

Gráfico 4-28: Dependencia de k_f con L con \bar{u} como variable para tubos rectos y en *coil*.

Los valores calculados para Pe_r' y τ' muestran que el aumento del largo del reactor produce un incremento en τ' (mayor estiramiento del pulso inyectado) y no afecta significativamente a Pe_r .

b₄) Influencia del largo del loop

El Gráfico 4-29 presenta la marcada influencia del largo del *loop* sobre k_l (las objeciones para $l = 61$ cm son las mismas que las expresadas anteriormente). La distribución de los puntos experimentales graficados como $\log(k_l)$ vs $\log(l)$, se ajustan razonablemente bien por una recta ($R^2 = 0.9230$, para $a = 0.04$ cm) obteniéndose un mejor ajuste para $a = 0.025$ cm ($R^2 = 0.9902$). La diferencia en las pendientes de estas dos regresiones (aproximadamente -2 para $a = 0.025$ cm y -1 para $a = 0.04$ cm) se atribuye a que la modificación de a provoca un cambio en \bar{u} para un flujo volumétrico constante ($q = 1.00$ cm³ min⁻¹).

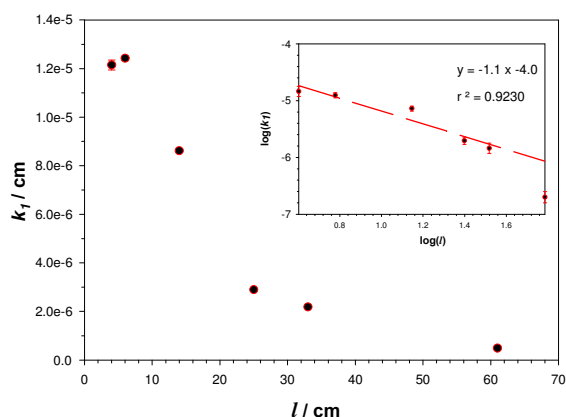


Gráfico interno: $\log(k_l)$ vs $\log(l)$
 $a = 0.04$, $L = 102$ cm, tubo recto, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹

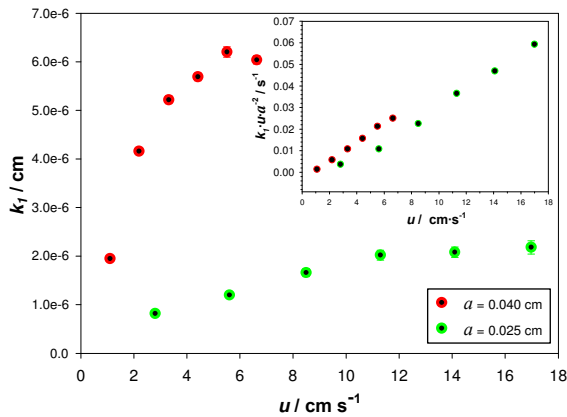
Gráfico 4-29: Dependencia de k_l con l (en función de \bar{u})

La disminución de k_l al aumentar l se corresponde con lo encontrado para D y IDQ en el capítulo anterior. Esto provee otra evidencia sobre la mayor preservación de la “identidad radial” de la muestra a medida que disminuye k_l .

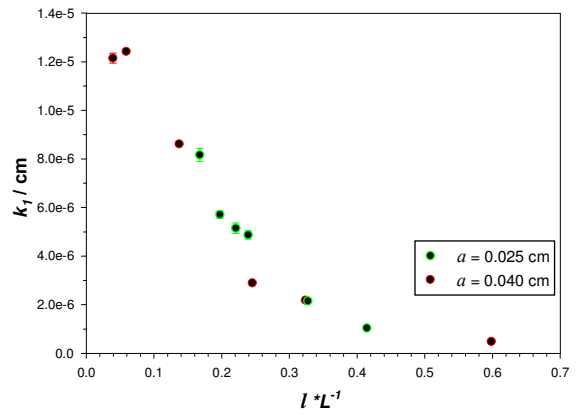
b₅) Influencia del radio del tubo

El efecto del radio del tubo sobre k_l también es marcado. Este parámetro disminuye drásticamente cuando disminuye a manteniendo constantes la velocidad de flujo, la longitud del reactor y la del *loop* de inyección. El Gráfico 4-30 y el Gráfico 4-31 presentan el efecto de cambiar a en las curvas k_l vs. \bar{u}^{-1} y k_l vs. $l \cdot L^{-1}$ respectivamente y dan pruebas de

esta aseveración. Nótese que si bien en el Gráfico 4-31 la curvas parecen estar superpuestas, la velocidad lineal de flujo para el sistema con $a = 0.025$ cm es casi 3 veces mayor a la utilizada cuando $a = 0.04$ cm. De esta manera, y basándose en el Gráfico 4-30, se espera que los valores de k_f disminuyan significativamente al compararlos al mismo valor de \bar{u} .



$a = 0.025$ cm, $L = 94$, cm, $l = 30.75$ cm, tubos rectos;
 $a = 0.040$ cm, $L = 82$, cm, $l = 25$ cm, tubos rectos



$a = 0.025$ cm, $L = 94$, cm, $l = 30.75$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹;
 $a = 0.040$ cm, $L = 82$, cm, $l = 25$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹

Gráfico 4-30: Dependencia de k_f con a (en función de \bar{u})

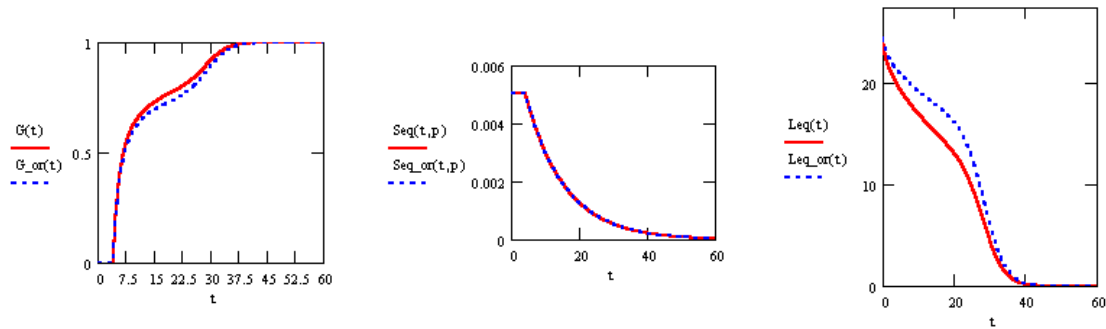
Gráfico 4-31: Dependencia de k_f con a (en función de l/L^{-1})

Estos gráficos muestran una mayor preservación del pulso con la disminución el radio del tubo. Dicha preservación es función de la velocidad lineal de flujo y es mayor, en tubos rectos, a bajas velocidades de flujo. Más aún, para igual velocidad media de flujo e igual relación l/L^{-1} , los reactores de menor radio presentan valores mayores para Pe_r' y menores para τ' , lo que se traduce en una mayor reposición radial de masa y menor estiramiento axial.

c) k_5

c₁) Significado físico de k_5

El parámetro k_5 , definido en la sección anterior, es la constante de proporcionalidad que relaciona el largo equivalente del cilindro con el tiempo, de acuerdo a la Ecuación 4-29. La Figura 4-9 muestra cómo afecta al perfil de la curva ICM y a las dimensiones del cilindro equivalente un incremento del 40% en el valor de k_5 (curva roja) respecto de su valor original (curva azul). Como puede verse, un aumento en k_5 provoca un aumento en la conductividad luego de la relajación radial, pero no en la pendiente de tal relajación.

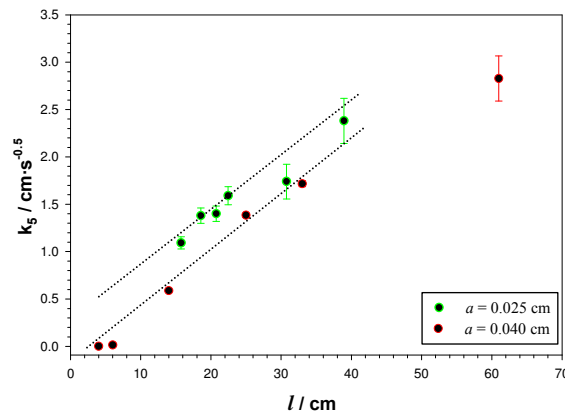


$$L = 82 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, a = 0.040 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Figura 4-9: Efecto de k_5 en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$

c₂) Influencia del largo del loop

El Gráfico 4-32 muestra la relación entre k_5 y l para dos sistemas con tuberías de diferente radio interno. La tendencia general es similar, pero el sistema de menor diámetro presenta valores sistemáticamente mayores. Sin embargo, las condiciones de contorno del Gráfico 4-32 muestra que mientras q es constante \bar{n} varía al cambiar a . Como se verá en la siguiente sección, esta diferencia en \bar{n} parece ser la principal causa de la diferencias observadas. Para estos sistemas, las pendientes de k_5 vs l son estadísticamente iguales y arrojan un valor medio de $0.051 \pm_{95\%} 0.005$.



$$a = 0.025 \text{ cm}, L = 94 \text{ cm}, \text{ tubo recto}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

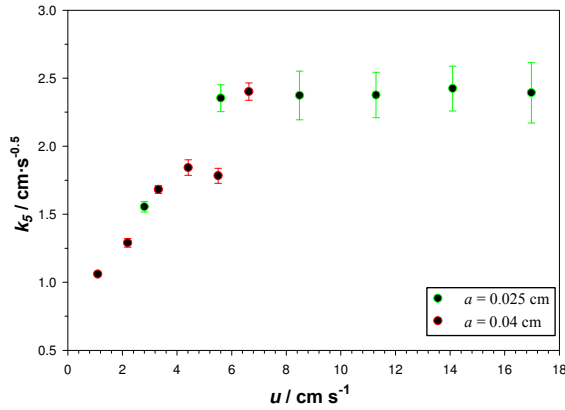
$$a = 0.040 \text{ cm}, L = 102 \text{ cm}, \text{ tubo recto}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Gráfico 4-32: Dependencia de k_5 con l

c₃) Influencia de: velocidad lineal de flujo, el largo y tipo de reactor y diámetro de las tuberías

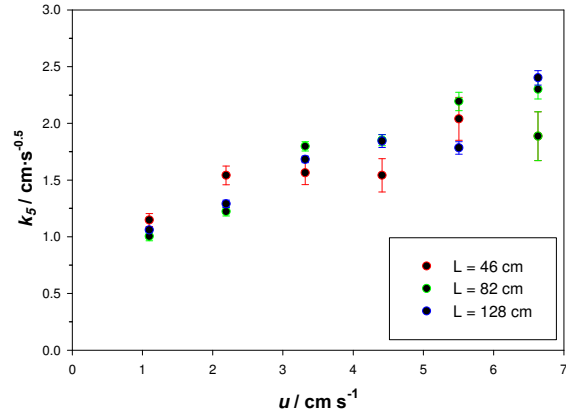
La variación de k_5 en función de la velocidad lineal de flujo se muestra en el Gráfico 4-33. Se encontró una leve disminución de k_5 al aumentar L , pero el error de ajuste del parámetro permite concluir que no existen diferencias significativas en los valores de k_5 .

para un mismo valor \bar{u} y distintos largos de reactor. Por otro lado, el radio interno de las tuberías utilizadas tampoco influye marcadamente el valor de k_5 , si se mantiene constante la velocidad lineal de flujo.



$a = 0.025$ cm, $L = 146$ cm, $l = 30.75$ cm;
 $a = 0.04$ cm, $L = 128$ cm, $l = 25$ cm;
 $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66$ y 2.00 cm³ min⁻¹, tubos rectos.

Gráfico 4-33: Dependencia de k_5 con \bar{u} para tubos rectos



$a = 0.04$ cm, $L = 46, 82$ y 128 cm, $l = 25$ cm,
 $q = 0.33, 0.66, 1.00, 1.33, 1.66$ y 2.00 cm³ min⁻¹, tubos en coil.

Gráfico 4-34: Dependencia de k_5 con \bar{u} para tubos en coil

La misma independencia práctica entre k_5 y el largo del reactor se encuentra para tubos en coils, como muestra el Gráfico 4-34. Cuando se compara este parámetro para tubos en coil y rectos manteniendo las otras variables operacionales constantes, se encuentra que para flujos bajos los tubos en coils presentan valores de k_5 menores que para tubos rectos, aunque esta diferencia se hace poco importante para los flujos más altos utilizados ($q \geq 1.66$ cm³ min⁻¹).

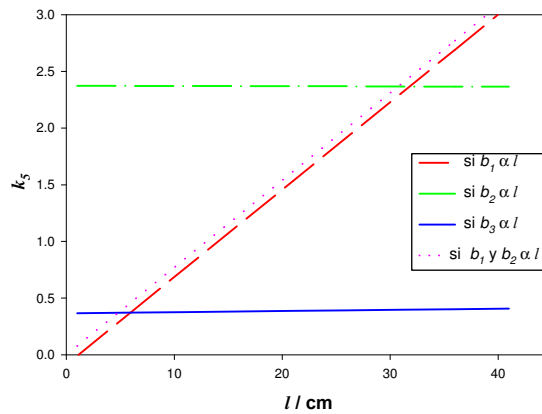
El perfil general de la variación de k_5 vs \bar{u} indica un crecimiento lineal que se estabiliza en un *plateau* a velocidades altas. Esto puede entenderse considerando el peso que tiene la componente difusiva a medida que se aumenta \bar{u} como se discutiera en el Capítulo 2. A velocidades de flujo bajas, la componente difusiva ayuda a prevenir el estiramiento de la muestra (bajos valores de k_5) y a medida que se incrementa \bar{u} este proceso tiende a estar dominado solamente por convección, condiciones en las que se aplica la teoría de Taylor (Capítulo 2).

De lo visto hasta aquí, k_5 parecería depender únicamente de la velocidad de flujo y del largo del loop. A diferencia de t_r , la dependencia de k_5 con \bar{u} no es sencilla por lo que se realizó un ajuste fenomenológico parcial a través de la Ecuación 4-32, ya que ésta produce un perfil similar al del Gráfico 4-33:

$$k_s = b_1 - b_2 \cdot e^{-b_3 \cdot \bar{u}}$$

Ecuación 4-32

siendo b_1 , b_2 , b_3 iguales a 2.48, 2.01 y 0.45 respectivamente para el *set* de datos presentado en el Gráfico 4-33. Es sencillo demostrar (ver Gráfico 4-35) que para que cuando se mantiene constante \bar{u} exista una relación lineal entre k_s y el largo de *loop* (Gráfico 4-32), debe sí o sí existir una dependencia lineal entre l y b_1 , pudiendo existir, adicionalmente, una dependencia lineal con b_2 , a la vez que b_3 es definitivamente invariante con l .

Gráfico 4-35: Variación de k_s suponiendo dependencia lineal entre b_1 , b_2 y b_3 con l .

Este gráfico permite evaluar el efecto del largo del *loop* y la velocidad de flujo sobre k_s , rindiendo resultados concordantes con los expuestos anteriormente, por lo que puede concluirse que la Ecuación 4-32 describe el comportamiento de k_s . De esta forma, se realizó una regresión global (considerando los datos experimentales k_s vs \bar{u} y k_s vs l para los dos radios de tuberías utilizados) y se ajustaron los valores de b_1 , b_2 y b_3 . La mejor regresión se obtuvo cuando b_2 se consideró independiente de l , generando la siguiente ecuación:

$$k_s = 0.077 \cdot l - 2.02 \cdot e^{-0.48 \cdot \bar{u}}$$

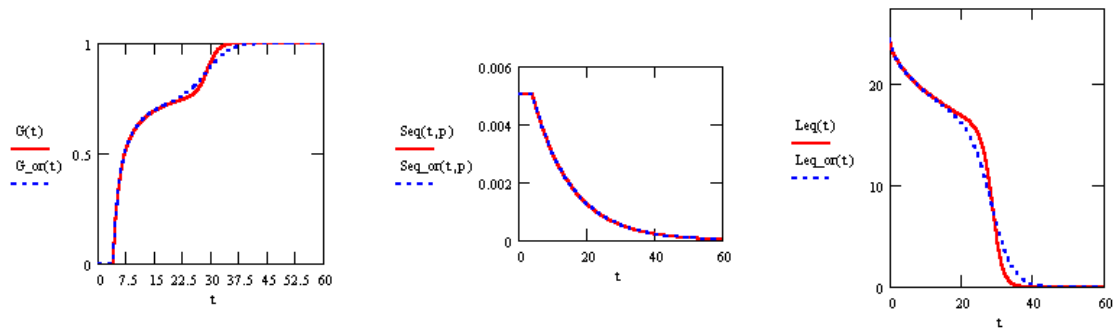
Ecuación 4-33

El CV% para la estimación de b_1 , b_2 y b_3 es 3.2%, 4.3% y 5% respectivamente.

d) k_3

d_1) Significado físico de k_3

El parámetro k_3 influye únicamente sobre el segundo salto en el perfil ICM y está relacionado con la velocidad de salida de la muestra del sistema. A mayor k_3 , menor el tiempo que transcurre entre el comienzo y el final de la salida de la muestra, lo que se asocia a una mayor compactación radial y longitudinal de la misma. Se espera que el ancho de pico esté inversamente relacionado con este parámetro a través de la Ecuación 4-24. En la Figura 4-10 se presenta el efecto que provoca duplicar el valor de k_3 (curva roja) con respecto al valor original (curva azul), sobre G^* y las dimensiones del cilindro equivalente, corroborando lo expresado más arriba.



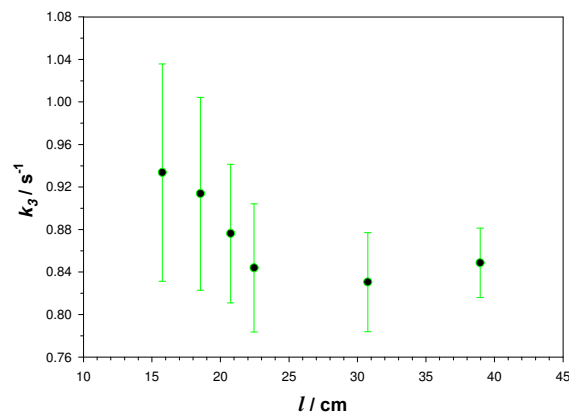
$$L = 82 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, a = 0.04 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Figura 4-10: Efecto de k_3 en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$

Debido a la modificación realizada en el modelo, no será posible relacionar directamente k_3 con el ancho del pico, puesto que, como se verá luego, éste también depende de k_5 . Es por ello que en esta sección se mostrarán las dependencias encontradas y, luego de analizar el parámetro t_2 , se presentarán las correlaciones con los parámetros FIA convencionales (Δt_b , t_a y t_R).

d_2) Influencia del largo del loop

En el Gráfico 4-36 se presenta la variación de k_3 con el largo del *loop* de inyección. Si bien el error en la determinación de este parámetro no permite establecer diferencias significativas, se puede ver que k_3 muestra una tendencia levemente decreciente al aumentar l hasta estabilizarse en un cierto valor. La disminución observada indicaría que el ancho del pico aumenta al aumentar l , hecho que concuerda con lo discutido sobre la relación entre Δt_b y l en el Capítulo 2.

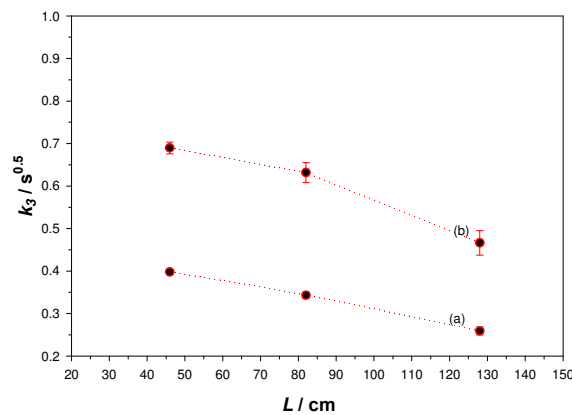


$a = 0.025$, $L = 94$ cm, tubo recto, $q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Gráfico 4-36: Dependencia de k_3 con l

d₃) Influencia del largo del reactor

En el Gráfico 4-37 se presenta como varía k_3 en función del largo del reactor para dos velocidades de flujo diferentes. Puede verse que a medida que L aumenta k_3 disminuye, indicando que si se mantiene constante el largo del *loop*, se produce un mayor estiramiento axial del pulso inyectado a medida que se aumenta la longitud del reactor.



$l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, tubo recto, (a) $q = 0.33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ (b) $q = 2.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Gráfico 4-37: Dependencia de k_3 con L

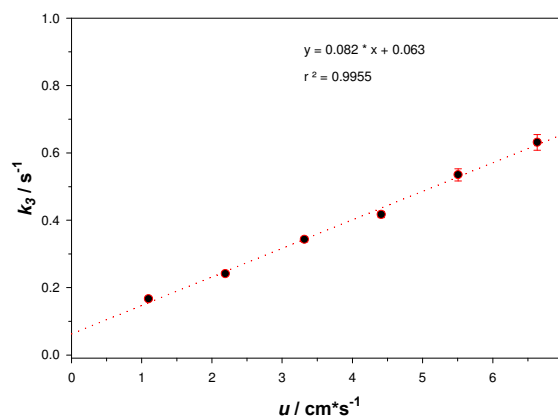
Si bien con sólo 3 puntos no es posible asegurar robustez en la predicción, se realizaron regresiones $\log(k_3)$ vs $\log(L)$ para las distintas velocidades de flujo utilizadas con el fin de poder relacionar k_3 con L^x , siendo x una constante y suponiendo que para L tendiendo a infinito k_3 tiende a cero (x es un número negativo). Para ello, se utilizaron los ajustes a los datos experimentales obtenidos para tubos rectos y en *coil* de diferente radio interno, promediándose los valores de las pendientes de dichas regresiones sólo en el casos en que no se encontraron ningún tipo de sesgo en función de \bar{n} . Este promedio fue posible para

tubos rectos de $a = 0.040$ y 0.025 cm, para los que se obtuvo un exponente igual a $-0.5 \pm_{95\%} 0.06$ y $-0.36 \pm_{95\%} 0.03$, respectivamente. Para tubos en *coil* de $a = 0.040$ cm y a flujos bajos, el exponente calculado es similar al de tubos rectos del mismo diámetro. Sin embargo, en este caso, el valor de α disminuye en módulo en forma relativamente lineal al aumentar \bar{u} , hasta un valor de -0.2 para $q = 2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Es interesante notar que para tubos rectos α no depende de \bar{u} , mientras que sí existe una dependencia para tubos en *coil*. Un menor exponente refleja una mayor independencia del ancho de pico con el largo del reactor, lo que se traduce en una menor contribución del transporte al proceso dispersivo. Desde el punto de vista práctico significa que, cuanto mayor es el radio del tubo, aumentar el largo del reactor tiene un peor efecto sobre el ancho del pico, sin depender demasiado de la velocidad de flujo. En cambio, para tubos en *coil*, se debe aumentar \bar{u} para contrarrestar el aumento de la dispersión al aumentar L . Estas observaciones están totalmente de acuerdo con aquellas de Tijssen¹¹ discutidas en el Capítulo 2.

d₄) Influencia de la velocidad de lineal de flujo y del radio del tubo

En el caso de tubos rectos, la dependencia de k_3 con la velocidad lineal de flujo puede ser ajustada adecuadamente a través de una relación lineal como muestra el Gráfico 4-38. Sin embargo, para confirmar esta dependencia se realizaron regresiones $\log(k_3)$ vs $\log(\bar{u})$, ya que la pendiente de esta regresión permite evaluar si el exponente es estadísticamente igual a 1.

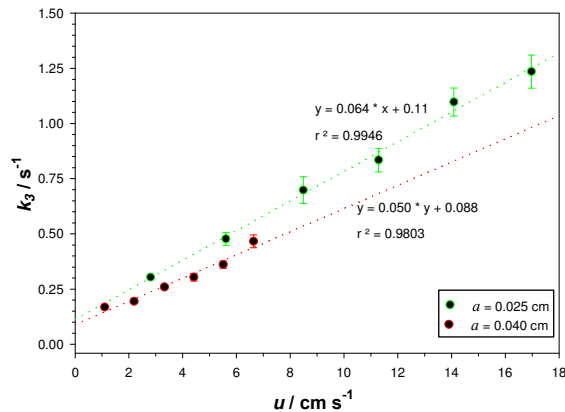


$L = 82$ cm, $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, $q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, tubo recto

Gráfico 4-38: Dependencia de k_3 con \bar{u}

Las regresiones muestran que el exponente no depende marcadamente de L y en todos los casos es menor a 1, obteniéndose en promedio un valor cercano a $0.75 \pm_{95\%} 0.18$. Cabe

señalar que las regresiones obtenidas son buenas ($R^2 > 0.9950$), excluyendo el punto de menor velocidad que se aleja significativamente de la línea recta. En el caso de tubos rectos con $a = 0.025$ cm el exponente medio es mayor ($0.85 \pm_{95\%} 0.14$). Sin embargo, en ambos casos el error en la estimación del exponente es significativo, lo que hace difícil conocer cuál es la dependencia exacta, ya que la mismas puede ser lineal en base a las buenas regresiones lineales encontradas en el Gráfico 4-38.



$L = 128$ cm, $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, $q = 1.00$ cm³ min⁻¹, tubo recto

Gráfico 4-39: Dependencia de k_3 con \bar{u}

Para que el análisis log-log sea válido, la ordenada al origen de la regresión debe ser cero y/o se deben conocer los límites de variación del parámetro en cuestión. Por ejemplo, cuando se mostró la dependencia de los descriptores de la dispersión con las distintas variables operacionales se encontraron valores discrepantes en términos de cómo influye cada variable sobre cada descriptor. Esta discrepancia puede ser justificada, ya que en general se analiza $\log(D)$ o $\log(\Delta t_b)$ en función del logaritmo de la variable de interés. Sin embargo, tanto D como Δt_b tienen valores umbrales (*i.e.*, $D = 1$), con lo cuál se debe realizar la regresión en función de $\log(D-1)$ y no de $\log(D)$. El incumplimiento de esta premisa, provoca un error importante y la magnitud de tal error dependerá de los recorridos de las variables dependientes. Esto justifica la desviación del punto experimental de menor \bar{u} mencionado anteriormente.

Por ello, para llevar a cabo el análisis de la dependencia de k_3 con \bar{u} se debe analizar su valor límite para \bar{u} tendiendo a cero. Las regresiones muestran que, en todos los casos, este límite es ligeramente superior a cero (del orden de $0.09 \pm_{95\%} 0.07$) y podría causar pequeñas variaciones en los exponentes calculados anteriormente. No obstante, el valor próximo a cero es lógico, ya que k_3 debería tender a cero a medida que la velocidad de flujo tiende a

cero (en otras palabras, en estas condiciones la muestra mantendría sus dimensiones originales).

En cuanto al radio del tubo, en todos los casos el valor de k_3 aumenta a medida que se disminuye a , lo que está de acuerdo con el análisis realizado para el ancho del pico en los capítulos anteriores.

d₅) Influencia de la geometría espacial del reactor

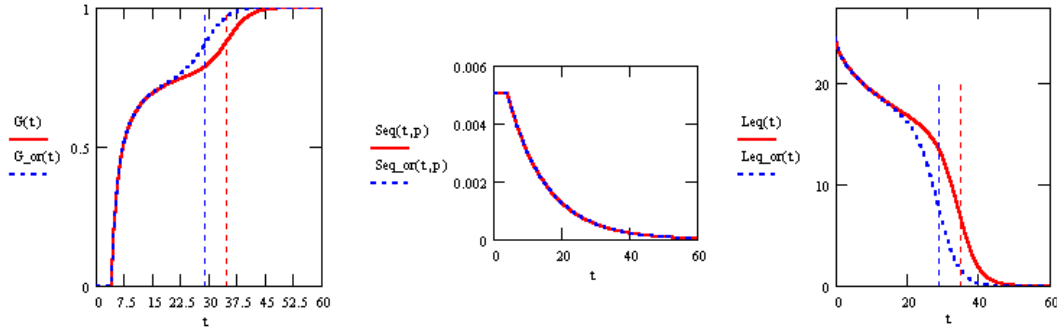
Los valores de k_3 calculados para los reactores en *coil* son siempre mayores a los calculados para los reactores rectos en idénticas condiciones. Las relaciones entre k_3 y \bar{u} son lineales y las pendientes obtenidas son siempre mayores para el caso de los reactores en *coil*. Cuando se realiza el análisis log-log, el exponente encontrado para estos últimos es $0.86 \pm_{95\%} 0.15$, aunque las falencias de este análisis son las mismas que en el caso anterior.

El cociente entre la pendientes de la regresión para un reactor en *coil* y uno recto de igual longitud aumenta a medida que aumenta el largo del reactor, lo que indica que la mejora relativa en k_3 es más notoria. Estos cocientes valen 1.06, 1.35 y 1.61 para $L = 46, 82$ y 128 cm, respectivamente ($l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm).

e) t_2

e₁) Significado físico de t_2

Este parámetro estima el tiempo al que se produce el punto de inflexión del segundo salto en el perfil ICM. Se buscará correlacionar este valor con el tiempo de aparición de la señal transiente en la detección puntual (t_a) y el máximo del pico (t_R). La Figura 4-11 muestra el efecto de incrementar t_2 en un 20% (curva roja) respecto de su valor original (curva azul) en el perfil de la curva ICM y en las dimensiones del cilindro equivalente. Como puede verse, esta modificación sólo afecta al tiempo en que ocurre el salto.

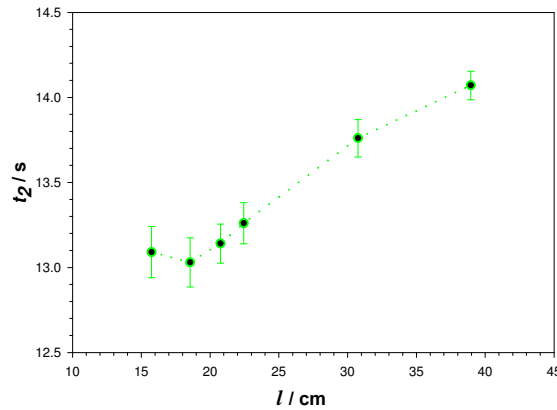


$$L = 82 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, a = 0.04 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Figura 4-11: Efecto de t_2 en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$

e₂) Influencia del largo del loop

El Gráfico 4-40 muestra la variación de t_2 en función del largo del *loop*, la cual parece asemejarse a una función sigmoidea. Una curva similar se obtiene para el caso de mayor radio. Cuando la curva se ajusta por dicha función, se obtiene que t_2 tiende a $11.94 \pm_{95\%} 0.2$ s cuando l tiende a cero y a $14.1 \pm_{95\%} 0.5$ s cuando l tiende a infinito, mientras que el punto de inflexión se encuentra en $l = 24.2 \pm_{95\%} 0.9$ cm.



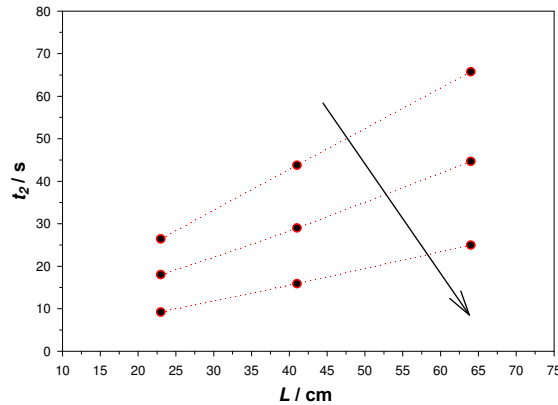
$$L = 94 \text{ cm}, a = 0.025, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, \text{ tubo recto}$$

Gráfico 4-40: Dependencia de t_2 con l

El valor obtenido para t_2 cuando l tiende a cero ($11.96 \pm_{95\%} 0.4$ s), es muy cercano a $L \cdot \bar{w}^{-1}$ (11.2 s). Para tubos con $a = 0.04$ cm, el valor de t_2 para $l = 0$ también es cercano a $L \cdot \bar{w}^{-1}$, pero también tiene un sesgo levemente superior. Estos hechos llevan a interpretar que t_2 determina el tiempo en que sale del sistema el centro de masa del pulso inyectado y como tal, debe estar relacionado con el tiempo en que aparece el máximo de la señal transiente convencional. Este punto se analizará en breve.

e₃) Influencia de la longitud del reactor y velocidad lineal de flujo

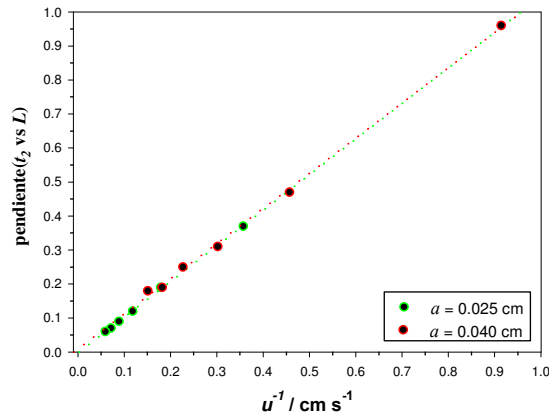
Se encontró una dependencia aproximadamente lineal entre t_2 y el largo del reactor para tubos rectos, como puede verse en el Gráfico 4-41. Tanto las pendientes de estas rectas, como las ordenadas al origen son función de la velocidad de flujo y ambas disminuyen a medida que \bar{u} aumenta. Las ordenadas muestran ser, en todos los casos, significativamente mayores a cero provocando errores en las regresiones log-log. De hecho, si se realizan las regresiones $\log(t_2)$ vs $\log(L)$ las pendientes indican un exponente de 0.8 para L . Sin embargo, si en estas regresiones se resta (antes de calcular el logaritmo) el valor de t_2 , la ordenada al origen de la regresión t_2 vs L (para todo \bar{u} y a utilizados) un exponente prácticamente igual 1 (1 ± 0.02) confirmando la relación lineal entre t_2 y L . Nótese que el exponente calculado en forma errónea para L coincide con el reportado por Ružička y Hansen¹³ presentado en el Capítulo 2 (Ecuación 2-16). La observación es similar para \bar{u} , como se verá en breve, demostrando la no validez de las regresiones informadas por dichos autores.



$a = 0.04$ cm, $l = 25$ cm, tubo recto, $q = 0.66, 1.00$ y 2.00 cm³ min⁻¹ en orden creciente según indica la flecha.

Gráfico 4-41: Dependencia de t_2 con L

Por otro lado, si se grafican las pendientes de las regresiones t_2 vs L en función de \bar{u}^{-1} , se obtiene una línea recta que pasa por cero ($0.00 \pm_{95\%} 0.01$), una pendiente estadísticamente igual a 1 ($1.02 \pm_{95\%} 0.03$) y un alto coeficiente de correlación (0.9995), independientemente del radio del tubo, como se muestra en el Gráfico 4-42.

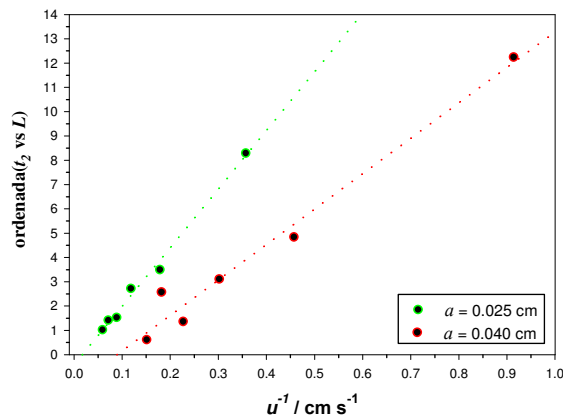


$a = 0.025$ cm, $l = 30.75$ cm, tubo recto; $a = 0.04$ cm, $l = 25$ cm, tubo recto

Gráfico 4-42: Pendientes (t_2 vs L) en función de \bar{u}^{-1}

Los gráficos mostrados hasta aquí demuestran que para todas las condiciones ensayadas, t_2 es igual a $L \cdot \bar{u}^{-1}$ más una constante a la que se referirá como k_7 . Si se tiene en cuenta el perfil del Gráfico 4-40, k_7 tiene que estar relacionada con el largo del *loop*, con la velocidad de flujo y, quizás, con t_1 (Ecuación 4-31).

Analizando k_7 , se encuentra una relación lineal con \bar{u}^{-1} , como se presenta en el Gráfico 4-43. Las pendientes de las rectas dependen del radio y, además, podrían depender del largo del *loop* ya que también varía. Esto lleva a que no puede establecerse una dependencia exacta entre k_7 y estas variables. Considerando que t_1 depende de l y \bar{u} , se intentó correlacionarlo con k_7 encontrándose una muy buena regresión lineal para l constante y para l variable con L y \bar{u} fijos. En el primer caso, las pendientes son prácticamente iguales ($1.3 \pm_{95\%} 0.2$, $R^2 > 0.9900$) y las ordenadas al origen prácticamente cero ($-0.1 \pm_{95\%} 0.4$). En el segundo caso, las curvas obtenidas son similares a las mostradas en el Gráfico 4-43 y la diferencia de pendientes se debe principalmente a la diferencia en el largo de *loop* utilizado.



$a = 0.025$ cm, $l = 30.75$ cm, tubo recto; $a = 0.04$ cm, $l = 25$ cm, tubo recto.

Gráfico 4-43: Ordenada al origen de (t_2 vs L), en función de \bar{u}^{-1}

Es interesante notar que t_2 es función directa de t_1 , porque, de esta forma se establece una relación directa entre el máximo de aparición de la señal puntual y la relajación radial observada. Luego, se puede relacionar el valor de k_7 con la posición relativa de la zona de mayor concentración de masa en el bolo de muestra.

Relación de los parámetros del modelo con t_a , Δt_b y t_R

La estimación de Δt_b , tiempo transcurrido entre que el pulso inyectado comienza a salir del sistema (t_a) hasta aquél en donde se logra la estabilización final de la señal medida, requiere obviamente poder calcular t_a . Como ya se ha discutido, la curva $G^*(t)$ muestra un punto de inflexión en t_a , puesto que la mayor contribución al cambio de la conductividad medida está dada por la variación en la cantidad de masa de la muestra inyectada que hay dentro del sistema.

En primera instancia se analizó la posibilidad de calcular t_a utilizando simplemente $L_{eq}(t)$, ya que esta define la longitud del cilindro equivalente y la salida de la muestra puede asociarse como un “quiebre” en esta función. El modelo presentado tiene dos componentes que definen a $L_{eq}(t)$: el estiramiento de la muestra ($F1 = l_0 - k_5 \cdot t^{0.5}$) y la función de salida de la muestra ($F2 = (1 + \exp(k_3 \cdot (t - t_2)))^{-1}$). La Figura 4-12 muestra la función derivada de $L_{eq}(t)$ y la contribución relativa de las derivadas parciales de las funciones que la componen.

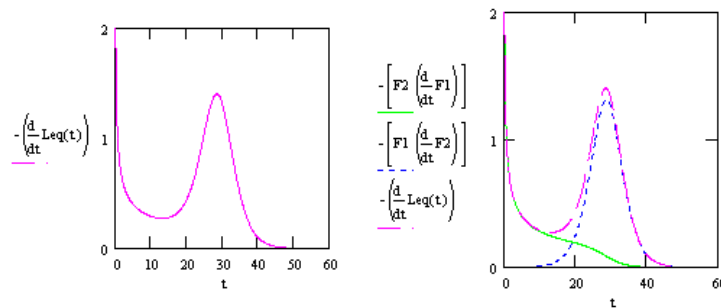


Figura 4-12: Contribuciones de $L_{eq}(t)$

Como se ve, existe un valor de t , menor que t_2 , que podría corresponder a t_a en el cuál la derivada de $L_{eq}(t)$ respecto de t es un mínimo local (en valor absoluto). Una expresión analítica para t_a podría obtenerse de derivar $L_{eq}(t)$ con respecto a t y calcular el valor de t en donde esta derivada se anula. Debe corroborarse que la segunda derivada sea mayor a cero (mínimo local), puesto que para $t = t_2$ la derivada primera de $L_{eq}(t)$ respecto de t también es cero. Si bien esta solución no es posible hallarla analíticamente debido a la complejidad de la expresión derivada, la resolución iterativa es sencilla y puede realizarse en una planilla de

cálculo convencional. Sin embargo, cuando se comparan los valores calculados con los determinados experimentalmente se encuentra que los últimos son sistemáticamente mayores (en un 30%), haciendo inviable la estimación de t_a .

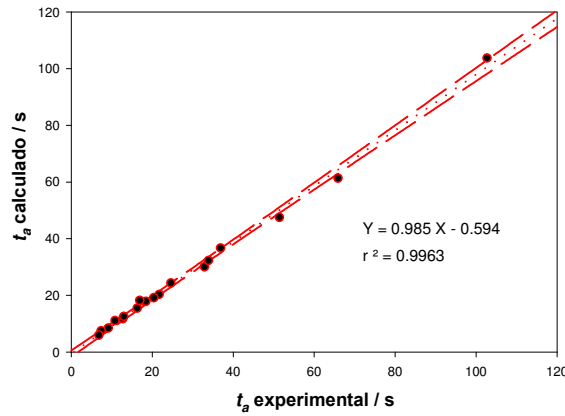
Analizando la relación entre las curvas $G^*(t)$ y $L_{eq}(t)$, así como sus derivadas, se observó que el punto de inflexión en $G^*(t)$ no se corresponde con el mínimo en la derivada de $L_{eq}(t)$ respecto de t discutido en el párrafo anterior. Lamentablemente, la expresión analítica de la derivada de $G^*(t)$ es muy complicada y aún más su segunda derivada, la que permitiría hallar el valor de t para el cual esta última se anula, por lo que se dificulta notoriamente el cálculo de t_a a través de esta vía.

Luego de analizar diferentes soluciones viables, se encontró que el punto de inflexión en $G^*(t)$ corresponde al valor de t para el cual la tasa de disminución de $L_{eq}(t)$ debida al estiramiento de la muestra (F1) es igual a la tasa de disminución debida a la función sigmoidea (F2). En otras palabras, t_a podría estimarse en el punto donde existe un mínimo (en términos absolutos) de la función (deriv(F1) + deriv(F2)). Operando matemáticamente (calculando la derivada de dicha suma de derivadas) se obtiene que el valor del mínimo se encuentra en el valor de t que cumple la Ecuación 4-34. Así, t_a se calcula de forma iterativa y su valor queda determinado por el valor de t que satisfaga dicha ecuación.

$$\left(k_5 \cdot e^{2 \cdot k_3 \cdot t} + \left(4 \cdot k_3^2 \cdot t^{1.5} + 3 \cdot k_5\right) \cdot e^{(k_3 \cdot t_2 + k_3 \cdot t)} + \left(3 \cdot k_5 - 4 \cdot k_3^2 \cdot t^{1.5}\right) \cdot e^{(2 \cdot k_3 \cdot t_2)}\right) \cdot e^{k_3 \cdot t} = -k_5 \cdot e^{3 \cdot k_3 \cdot t_2}$$

Ecuación 4-34

Como muestra el Gráfico 4-44, se encuentra una correlación excelente entre el t_a calculado y los valores experimentales y dicha observación es extensible a todos los sistemas utilizados. La pendiente y la ordenada muestran que son estadísticamente igual a 1 ($0.985 \pm_{95\%} 0.028$) y a 0 ($-0.59 \pm_{95\%} 0.9$ s), respectivamente y el coeficiente de regresión próximo a la unidad ($R^2 = 0.9963$).

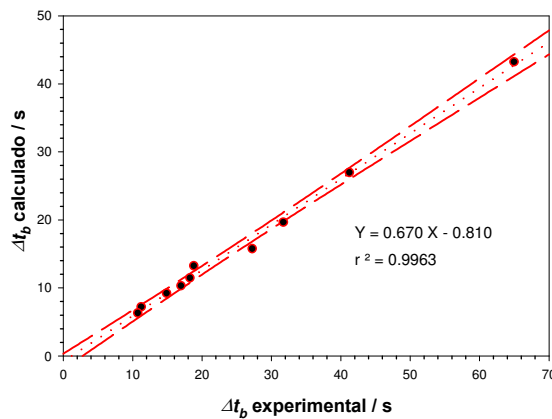


$L = 46, 82$ y 128 cm, $l = 25$ cm, $a = 0.04$ cm, $q =$ variable.
las líneas segmentadas indican los intervalos de confianza al 95%

Gráfico 4-44: t_a calculado a través de la Ecuación 4-34 vs t_a experimental

Una vez calculado t_a , Δt_b puede calcularse sencillamente conociendo el tiempo para el cuál $L_{eq}(t)$ es nulo. Considerando que F2 es la que contribuye en mayor medida a la disminución de $L_{eq}(t)$ para $t > t_2$, el cálculo del tiempo al cuál termina de salir la muestra se puede realizar considerando sólo esta función. Sin embargo, tratándose de una función sigmoidea, se debe fijar un criterio de nulidad de la función, puesto que, estrictamente hablando, la misma tiende asintóticamente a cero para t tendiendo infinito. El punto de corte se tomó como el valor de t para el cual $L_{eq}(t) = 0.0001 \cdot L_{eq,max}$ que es igual a $t_2 + \ln(9999) \cdot k_3^{-1}$. El ancho de pico se calcula como la diferencia entre este valor y t_a .

El Gráfico 4-45 muestra el grado de correlación entre el ancho del pico calculado a través del modelo presentado y el determinado experimentalmente a través de la detección UV-VIS puntual. En todas las comparaciones realizadas para los diferentes sistemas (variando a , l , q y L) se ha encontrado una alta correlación entre métodos.

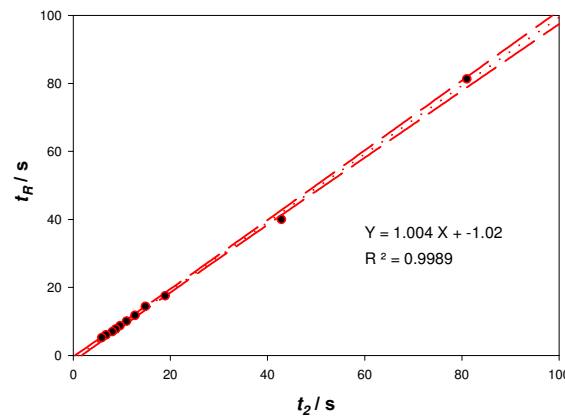


$L = 102$ cm, $l = 33$ cm, $a = 0.04$ cm, $q =$ variable. Las líneas segmentadas indican los intervalos de confianza al 95%.
Medidas experimentales realizadas con detección UV-VIS puntual: celda de flujo de $80 \mu\text{L}$.

Gráfico 4-45: Δt_b calculado vs Δt_b experimental

Las pendientes son significativamente diferentes a la unidad, hecho que se atribuye a la celda de flujo utilizada. Así por ejemplo, en el Gráfico 4-45, donde q es variable, el ancho del pico calculado por el modelo resulta ser el 70% del valor medido experimentalmente. Esta diferencia se debe a que las determinaciones puntuales fueron realizadas con una celda de flujo de 80 μl que aporta de manera apreciable al ensanchamiento total. Estas diferencias permitirán utilizar el ICM para el cálculo de la contribución a la dispersión total debido al tipo y tamaño de celda de flujo utilizada.

Finalmente resta presentar la relación directa que se encontró entre t_R y t_2 . El Gráfico 4-46 es prueba de esta afirmación, ya que la pendiente es estadísticamente igual a la unidad y el valor de la ordenada al origen muestra que el desfase entre ambos tiempos es despreciable.



$L = 102 \text{ cm}$, $l = 33 \text{ cm}$, $a = 0.04 \text{ cm}$, $q = \text{variable}$. Las líneas segmentadas indican los intervalos de confianza al 95%.

Gráfico 4-46: t_R vs t_2

Este desfase puede atribuirse a la celda de flujo que se utilizó en las experiencias puntuales que requieren un tramo extra de conexión, innecesario para el ICM.

Aplicando el modelo al IDQ

Hasta aquí se ha presentado un modelo que ajusta adecuadamente con las curvas ICM experimentales. Se presentará ahora la aplicación de dicho modelo al cálculo del coeficiente de dispersión integrado (IDQ) definido en el capítulo anterior. Para este fin, se utilizó la Ecuación 4-5 y la definición del IDQ.

Cabe recordar que el coeficiente $\text{IDQ}(t)$ es sólo válido para todo t menor a t_d . Este hecho es importante puesto que simplifica los cálculos notoriamente. Por ejemplo, el modelo planteado originalmente permitía obtener una expresión analítica, relativamente sencilla, de

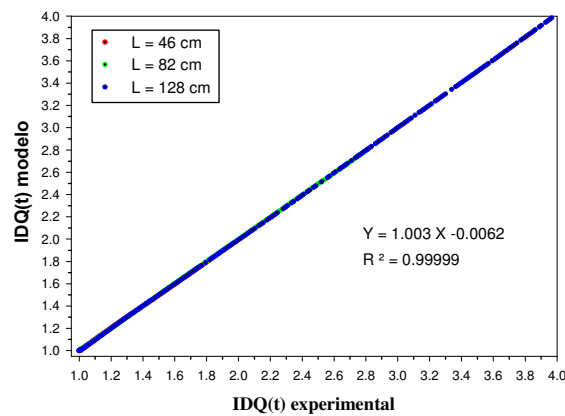
IDQ(t) ya que la única función dependiente del tiempo era $S_{eq}(t)$. Sin embargo en el modelo modificado, si bien la expresión de $L_{eq}(t)$ se aproxima según $L_{eq}(t) \approx l_0 - k_5 \cdot t^{0.5}$ y genera una ecuación más sencilla de integrar, la ecuación integrada no tiene resolución analítica (Ecuación 4-35). En consecuencia, la evaluación de la integral debe hacerse numéricamente y, en este caso, no es necesario realizar la aproximación en $L_{eq}(t)$. En la actualidad existen programas de computación comerciales (v.g., MathCad® y MathLab®) que permiten realizar estos cálculos de manera sencilla y rápida, los que se utilizaron para resolver la integral.

$$IDQ(t) = \frac{t \cdot G_{dm}^*}{t \cdot G_{dm}^* - \int_0^t G^*(t) \cdot dt} = \frac{t \cdot G_{dm}^*}{t \cdot G_{dm}^* - (L+l) \cdot \int_0^t \frac{e^{2 \cdot k_1 \cdot t} + e^{2 \cdot k_1 \cdot t_1}}{e^{2 \cdot k_1 \cdot t} \cdot (k_5 \cdot \sqrt{t} - L - 2 \cdot l) + e^{2 \cdot k_1 \cdot t_1} \cdot (L+l)} \cdot dt}$$

Ecuación 4-35

En el Apéndice 1 se transcribieron los textos de las funciones desarrolladas. Se considera posible la minimización del IDQ a través del manipuleo de las variables operacionales puesto que la mayoría de los parámetros del modelo han sido relacionados analíticamente con dichas variables. Para aquellos parámetros para los cuales no se encontraron dependencias exactas, se puede realizar la interpolación a través de los gráficos realizados o definir dichas dependencias ajustando ecuaciones fenomenológicas.

Como consecuencia de la bondad del ajuste alcanzado por el modelo propuesto, se logra una muy buena concordancia entre la determinación experimental de IDQ(t) y su cálculo numérico, como muestra el Gráfico 4-47.



$L = 46, 82 \text{ y } 128 \text{ cm}, l = 25 \text{ cm}, a = 0.04 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Gráfico 4-47: Comparación entre IDQ(t) experimental y el calculado a través del modelo

El autor considera excesivo para los alcances de este trabajo doctoral presentar la optimización de esta ecuación en función de los diferentes parámetros, ya que, habiendo generado un modelo adecuado y descripto las dependencias de sus parámetros con las variables operacionales, la tarea de optimización es matemática aplicada y consiste básicamente en el desarrollo del sistemas de ecuaciones y de parámetros, los que se están desarrollando en MatLab®. La estrategia de optimización se basa en lograr el grado de dispersión deseado (o mínimo para el análisis de vestigios) fijando el tiempo de residencia y la relación *loop* a reactor (o el tamaño del *loop*). El proceso es iterativo y utiliza algoritmos del tipo Simplex⁶⁶.

Modelo alternativo

En el Apéndice 1 se presenta el desarrollo de un modelo alternativo al planteado, para el cual no se ha investigado la bondad del ajuste con las curvas experimentales. La diferencia principal de este nuevo modelo es que considera que la muestra ocupa un cilindro cuya sección transversal es igual a la del tubo utilizado y cuya conductividad específica disminuye con el tiempo. La ecuación para $G^*(t)$ es:

$$G^*(t) = \frac{G_{total}(t)}{G_0} = \frac{R_0}{R_{total}(t)} = \frac{1}{1 + \frac{L_{eq}(t)}{L+l} \cdot \left(\frac{\kappa_{carrier}}{\kappa_{eq}(t)} - 1 \right)}$$

Ecuación 4-36

Esta ecuación presenta gran similitud con la Ecuación 4-4. Para que ambas ecuaciones sean equivalentes, la relación de superficies planteada por el modelo original debe ser igual a la relación de conductividades planteada por este modelo (suponiendo que $L_{eq}(t)$ es la misma). Se deja abierta la posibilidad de explorar este modelo alternativo, puesto que permitiría obtener una relación más directa con la concentración del bolo de muestra, como se presentó en el Capítulo 3. La ecuación para el modelo alternativo puede escribirse como:

$$\kappa_{eq}(t) = \Lambda_{eq}(t) \cdot C_{eq}(t) = \left(\Lambda_{\infty} - k \cdot \sqrt{C_{eq}(t)} \right) \cdot C_{eq}(t)$$

Ecuación 4-37

Se piensa que $\kappa_{eq}(t)$ puede simularse por una función exponencial similar a la utilizada para el radio equivalente y se prevee que en este caso $L_{eq}(t)$ debería ser una función creciente con

el tiempo. Sin embargo, como el modelo propuesto se ajusta adecuadamente a las curvas experimentales, la evaluación de este modelo alternativo (y su comparación con el analizado a lo largo de este Capítulo) se hará en un futuro próximo.

Conclusiones

En este capítulo se presentó el modelo desarrollado para el ajuste de las curvas ICM, con el fin de poder extraer mayor información analítica a partir de las mismas. El modelo logra con sólo 5 parámetros, un muy buen ajuste de todo el perfil ICM, manteniendo constante la bondad de ajuste en las diferentes condiciones de contorno experimentales ensayadas. Tres de estos parámetros (t_1 , t_2 y k_3) son independientes. Sin embargo los otros dos parámetros (k_1 , k_2) mantienen una cierta interdependencia, aunque en menor medida que la que mantenían k_1 y k_2 en el modelo originalmente planteado y ésta no afecta a la determinación de los otros tres parámetros.

El modelo describe a la muestra como un cilindro equivalente cuyo radio y largo se reducen en función del tiempo. La concentración de muestra dentro del cilindro es constante e igual a la concentración inicial. De esta forma el modelo asocia la reducción radial del cilindro con la disminución de la concentración radial media de la muestra y la reducción de su largo con el estiramiento axial.

Los parámetros relacionados con la reducción del radio del cilindro equivalente son t_1 y k_1 . El primero de ellos es un parámetro que tiene en cuenta el instante a partir del cual se observa la relajación radial del sistema, es aproximadamente igual a la $0.5 \cdot l \cdot \bar{u}^{-1}$ e independiente del largo del reactor y el radio del tubo. El valor del producto $k_1 \cdot \bar{u}$ ajustado por las curvas está en el orden de un coeficiente fenomenológico de difusión, lo cual concuerda con el hecho de considerar a este parámetro como una constante de proporcionalidad incorporada a la fuerza de reposición radial de masa. La dependencia de k_1 con las velocidades de flujo para reactores rectos y *coils* muestra claramente cómo la reposición radial de masa es mayor en estos últimos. A mayor valor de k_1 , mayor dispersión.

En cuanto a la longitud equivalente del cilindro, el modelo contempla dos componentes: el estiramiento de la muestra y la salida de ésta del sistema. El primer componente es una función lineal decreciente con la raíz cuadrada del tiempo y la constante de proporcionalidad es el parámetro k_2 . Este parámetro depende solamente del largo del *loop* y

de la velocidad media del fluido. La salida de la muestra fue simulada a través de una función sigmoidea de dos parámetros: t_2 y k_3 , los que están íntimamente relacionados con el tiempo de residencia (t_R) y el ancho del pico (Δt_b) de las señales FIA convencionales.

La generación de un modelo que ajusta adecuadamente las curvas ICM permite calcular el coeficiente de dispersión IDQ. Si bien la integral de la función $G^*(t)$ no tiene solución analítica, es muy sencilla de calcular numéricamente. Los resultados obtenidos muestran una concordancia excelente entre los valores de IDQ evaluados experimentalmente y los calculados a través de la integral de la ecuación propuesta. Esto abre la posibilidad de optimizar sistemas de análisis, si bien existen una serie de limitaciones a sortear que exceden este trabajo doctoral (en términos del tiempo requerido para su desarrollo):

1. Se debe generar información completa para poder obtener dependencias de los parámetros del modelo con todas las variables operacionales.
2. Entre estas dependencias, debe hacerse mayor hincapié en la geometría del reactor y el radio de las tuberías, que en este trabajo fueron estudiados sólo para dos casos con fines comparativos.
3. El sistema de optimización del IDQ es relativamente sencillo de implementar. De hecho el mismo fue generado en MathLab® para tubos rectos y con las dependencias encontradas en este trabajo. Su utilización para sistemas de mayor impacto analítico (reactores enrollados de diversas formas) será posible cuando las dependencias arriba mencionadas sean investigadas.

El estudio en términos de los adimensionales Pe_r' y τ' resulta atractivo, ya que podrían relacionarse con parámetros de los modelos dispersivos (*i.e.*, el D_L) definidos en Capítulo 2. A su vez, pueden brindar una vía experimental para la determinación de D_L , puesto que, como se dijo en dicho capítulo, la misma no es trivial. Sin embargo, la validez de dichos adimensionales depende de si es correcto pensar que el producto $k_1 \cdot \bar{n}$, es un coeficiente fenomenológico de difusión radial.

La metodología presentada y desarrollada es adecuada para el estudio de la dispersión en sistemas en flujo, que era uno de los objetivos de esta tesis. Los puntos señalados anteriormente no generan un problema mayor a la hora de llevarlos a cabo, pero las limitaciones normales de un trabajo de tesis (tiempo) hacen que dichos puntos no sean

realizados en este trabajo en particular. Estas son entonces brechas que quedan abiertas en la línea de investigación y que podrán completarse en el tiempo venidero.

Capítulo 5
Técnicas de
Simulación
aplicadas al ICM

Capítulo 5

Técnicas de Simulación aplicadas al ICM

Resumen e índice

En este capítulo se evalúa la potencialidad de dos técnicas de simulación (*random walk* y Cell-DEvS) con el fin de explicar y predecir los perfiles ICM. Se analiza críticamente el modo de simular la inyección, el transporte y la detección. Los resultados se comparan con medidas experimentales y se busca la correlación entre el perfil de concentración del pulso inyectado obtenido a través de la simulación y los parámetros de los modelos propuestos en el Capítulo 4.

Introducción	275
Simulación de la Detección.....	276
Seccionamiento del sistema.....	276
Detección óptica puntal.....	276
Detección conductimétrica integrada.....	277
Detección conductimétrica puntual.....	282
Resumen de simulación de detectores	284
Evaluación de señales puntuales	285
Función Weibull.....	285
Algoritmo “Picos”	286
Random walk.....	287
Parámetros del algoritmo	288
Número de moléculas	289
Tiempo de simulación.....	290
Suavizado de las señales.....	291
Simulación de la Inyección.....	294
Detección conductimétrica integral.....	300
Relación entre el número de moléculas y la propiedad medida	301
Resultados preliminares	305
Perfeccionando el algoritmo de transporte	307
Efecto del número de anillos y del número inicial de partículas.....	309

Efecto del intervalo de tiempo de simulación.....	316
Efecto del largo del salto molecular y de su distribución.....	317
Efecto del avance convectivo	319
Efecto de la interacción con la pared	323
Perfil de velocidades para un tubo en forma de coil.....	329
Resultados	330
Recorrido de las variables	330
Difusión radial infinita	330
Efecto del coeficiente de difusión.....	333
Comparación con curvas experimentales.....	334
Efecto del radio del tubo	336
Detección conductimétrica puntual.....	339
Forma del pulso de muestra: el “bolo”	343
Relación de la forma del bolo con parámetros del modelo	344
Cell-DEvS	352
Aplicando el modelo Cell-DEvS al ICM	353
Comparación entre los métodos de simulación utilizados	356
Conclusiones	358

Introducción

El uso de microcomputadoras para simular la respuesta obtenida en un sistema en flujo surgió como alternativa para entender mejor la forma del pico FIA, ya que, por diversos factores, la tarea de predecir teóricamente la distribución de concentraciones en un conducto FIA no es tarea sencilla. Entre estos factores cabe mencionar la interacción entre la componente difusiva, la convectiva, las posibles reacciones químicas y las distintas alternativas para configurar los *manifolds*. En el Capítulo 2 se discutieron los diferentes métodos utilizados para modelar los perfiles de concentración en tubos abiertos que se han desarrollado hasta hoy. En este capítulo se presenta la simulación de los perfiles a través de dos aproximaciones diferentes que permiten analizar el patrón de respuesta obtenido cuando se utiliza el método conductimétrico integral descrito en el Capítulo 3. La aplicación de técnicas de simulación a los perfiles ICM es una alternativa interesante, ya que permite conocer el mayor grado en el mecanismo del proceso de dispersión.

Para toda técnica de simulación es importante analizar *a priori* los procesos que ocurren en el sistema a simular. Un sistema FIA donde no ocurre una reacción química se caracteriza por tres procesos básicos: la inyección de la muestra dentro del canal del *carrier*, el transporte de la muestra hasta el detector y la detección propiamente dicha. Así, en este Capítulo serán simulados cada uno de estos procesos.

Como existen diferentes maneras de llevar a cabo cada uno de estos procesos en la práctica, será necesario analizar y modelar cada una de estas formas. La simulación de la inyección y del transporte depende de la técnica que se utilice. Sin embargo, la manera de simular la detección es en general común a todas las técnicas y por ello será la primera en ser descripta.. Aprovechando la experiencia ganada a través de la aplicación de la técnica de simulación *random walk*¹⁴²⁻¹⁴⁴ (ver Capítulo 2), se optó por utilizar esta última para describir la detección, ya que las funciones propuestas son adaptables a otras técnicas nuevas, permitiendo acelerar el proceso de simulación a través las mismas.

Simulación de la Detección

Seccionamiento del sistema

Independientemente de la técnica de simulación utilizada, el objetivo del trabajo es conocer o predecir los perfiles de concentración de la muestra inyectada a lo largo de su viaje por el sistema FIA. Para construir los gradientes de concentración, se secciona a la tubería FIA en una serie de cilindros y segmentos (Figura 5-1).

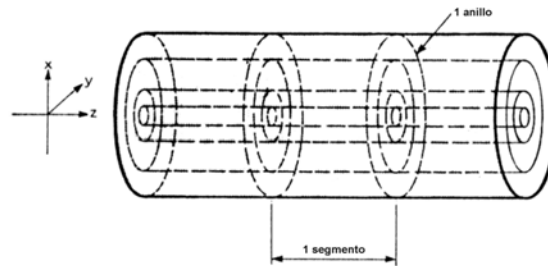


Figura 5-1: Seccionamiento del sistema FIA

La construcción de los perfiles de concentración se realiza calculando la concentración en cada una estas celdas. Análogamente, para simular la detección, se debe calcular la concentración de aquellas celdas que componen la ventana de detección del instrumento simulado. El cálculo de la concentración de cada celda depende de la técnica de simulación utilizada, lo que se verá cuando se analicen las distintas alternativas.

Detección óptica puntal

En el caso de la detección puntal, la simulación se realizó considerando una celda de 1 cm de largo colocada al final del reactor de largo L . En cada intervalo de tiempo de simulación, se determina la cantidad de soluto (p.g., el número de moléculas) que se encuentra dentro de la celda de detección. De este modo, puede graficarse la concentración de partículas en función del tiempo, lo que produce el perfil simulado de un pico FIA. En el caso de la técnica de *random walk* puede calcularse la concentración de moléculas dentro de la celda (dividiendo por el volumen de la celda) o simplemente, relacionar la señal obtenida con el número de moléculas según:

$$Señal(t) = \sum_{z=L}^{L+1cm} molecules_{x,y,z}(t)$$

Ecuación 5-1

donde L es el largo del reactor, 1 cm es el paso óptico de la celda, x e y las coordenadas de las moléculas en el plano perpendicular al eje del tubo y z la posición longitudinal de las moléculas tomando como origen el principio del *loop* de inyección.

El detector puntual simula un detector espectrofotométrico, ya que éste es sensible a la cantidad total de moléculas en el paso óptico (se asume que en el ámbito de concentraciones elegido la absorbancia se relaciona linealmente con la concentración). Por otro lado, como en la parte experimental de esta tesis se han obtenido también medidas conductimétricas puntuales, se intentará simular la respuesta de dicho detector.

En este último caso, la deducción de una ecuación para el detector es más complicada porque no existe una relación lineal entre conductancia y concentración, pero esta relación puede establecerse a través de la calibración de la celda conductimétrica. Por otro lado, sólo se conoce la relación entre la conductividad y la concentración para sistemas donde la solución es homogénea pero no para soluciones fuera del equilibrio, donde se puede encontrar, por ejemplo, un elemento de fluido conductor rodeado por uno no conductor. Por ello, se discutirá primero el modelado de la detección integral y luego se aplicará este modelo al caso particular de la detección puntual

En este punto, es importante hacer hincapié en la forma de simulación de los distintos detectores, ya que se analizaron distintas posibilidades para simular el comportamiento del detector conductimétrico en el ICM

Detección conductimétrica integrada

El modelo de simulación para la detección conductimétrica se basa en la direccionalidad de las líneas del campo eléctrico dentro del tubo FIA. Un problema común para toda técnica de simulación que seccione al sistema en segmentos y anillos, es cómo se relaciona la conductividad de cada sección con la conductancia total. Luego cabe preguntarse: ¿será posible calcular cuál será la conductancia que se mediría (de ser posible experimentalmente) en una porción reducida de un fluido a partir del valor de la conductancia de todo el sistema cuyas dimensiones (largo, área) son conocidas? De ser así, ¿es posible realizar el camino inverso, es decir, predecir el valor de la conductancia total de un sistema sabiendo cuánto vale la conductancia de subporciones del mismo?.

La conductividad de una solución presenta problemas desde el punto de vista predictivo, ya que existen desviaciones serias de la linealidad cuando se la relaciona con las distintas

variables del sistema. Por ejemplo, se prevee (Ecuación 4-1) una relación lineal entre la conductividad y la inversa de la distancia que separa los electrodos. Sin embargo, para distancias chicas esta relación deja de cumplirse (ver Capítulo 3, Gráfico 3-3). Entonces, si es posible simular la resistencia de una porción de fluido, ¿será posible simular la resistencia de todo el sistema?

Desde el punto de vista experimental debe conocerse la dependencia de κ (Ecuación 4-1) con las distintas variables del sistema (concentración, largo, área, etc), lo cual no es sencillo. Existe una alternativa que consiste en considerar que el valor de κ de una porción pequeña de fluido es igual al medido experimentalmente para todo el fluido. En otras palabras, se propone una linealización de κ aún para distancias pequeñas, teniendo en cuenta el Gráfico 3-3. Estrictamente, si fuese posible medir la resistencia de una pequeña porción de fluido se observaría la desviación al comportamiento lineal antedicho (κ obtenida experimentalmente resultaría mayor que el valor determinado para el sistema completo). No obstante, el planteo propuesto es análogo a pensar que cuando todo el sistema está lleno con la misma sustancia, cada porción de fluido contribuye con la misma conductancia específica, variando solamente las dimensiones de cada porción del mismo

Una vez definida la constante específica κ , el problema siguiente es determinar cómo se vinculará la misma con las dimensiones de la porción de fluido y con la cantidad de moléculas simuladas presentes en él, para poder determinar así la conductividad de dicha porción. Luego, se requiere vincular la resistencia total del sistema con aquellas de las porciones individuales. Como el tubo FIA se ha dividido en cilindros concéntricos de distintos radios y estos cilindros están formados por varios segmentos de un largo predeterminado, la resistencia total del sistema puede calcularse a través de las resistencias individuales de dichas unidades.

Como se supone que las líneas de flujo del campo eléctrico dentro del tubo FIA son perpendiculares a la dirección radial, se puede establecer que los segmentos que se encuentran en una misma posición radial se comportan como una sucesión de resistencias en serie. Así, la resistencia total a lo largo de todo el sistema para una misma posición radial, puede calcularse como la suma de las resistencias individuales de cada “celda”.

Para calcular la resistencia total del sistema se consideró que aquellas celdas con un valor distinto en la coordenada radial pero en el mismo segmento, se comportan como resistencias en paralelo. De este modo, como la conductancia de resistencias en paralelo es

la suma de las conductancias individuales, puede simularse la respuesta global del sistema sumando las conductancias a lo largo de una misma posición radial.

El cálculo de la resistencia en cada celda depende del método de simulación, ya que se basa en el cálculo de la concentración de HNO_3 en cada celda. En líneas generales, consiste en relacionar los valores experimentales y teóricos de la conductancia específica de las sustancias utilizadas (*i.e.*, ácido nítrico y agua destilada) con la concentración de cada sustancia y con las dimensiones de la celda. En este punto, cabe recordar que las dimensiones de la celda dependen de la posición radial en la que se encuentren, ya que, si bien la longitud de las mismas es igual al largo del segmento predeterminado, su área depende del valor de la coordenada radial.

Una vez conocida la resistencia de cada celda se deberá evaluar la forma en que estas resistencias individuales se combinan para dar la resistencia global del sistema. Para las ecuaciones que siguen, se ha supuesto que el tubo FIA está dividido en i segmentos y j anillos y se referirá a la resistencia de cada celda (R_{celda}) como la resistencia para el anillo en la posición radial r y el número de segmento s ($R_{r,s}$).

Sin embargo, existen varias formas en las que estas resistencias pueden combinarse. Luego, se debe elucidar el comportamiento en términos de la detección real, para lo que se pueden ensayar distintas combinaciones y compararlas con la respuesta experimental. Así, la simulación puede:

- determinar la resistencia en cada sección transversal del fluido, siendo la resistencia global del sistema la suma las resistencias en serie de cada rodaja a lo largo del sistema (Figura 5-2), lo que se representa matemáticamente por la Ecuación 5-2.

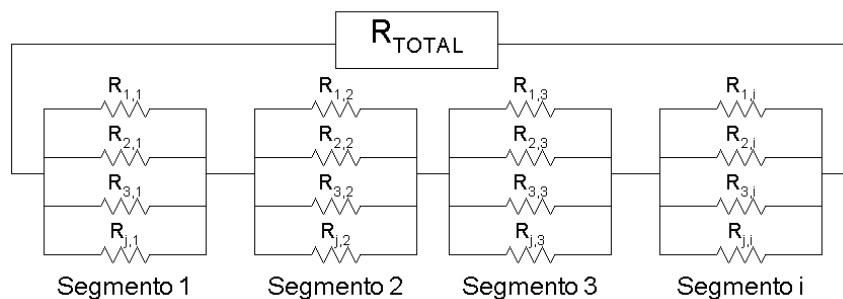


Figura 5-2: Esquema eléctrico 1

$$R_{total}(t) = \sum_{s=1}^i \left(\sum_{r=1}^j \frac{1}{R_{r,s}} \right)^{-1}$$

Ecuación 5-2

Un caso particular de esta visión, es realizar el promedio de la conductancia en cada segmento y calcular la resistencia total como resistencias en serie. En ese caso, se

evalúa en promedio el término $\sum_{r=1}^j \frac{1}{R_{r,s}}$ de la Ecuación 5-2.

- b) determinar la resistencia a lo largo de todo el sistema para cada posición radial, considerando a la resistencia total como compuesta por una serie de resistencias radiales en paralelo (Figura 5-3), lo que se describe matemáticamente por la Ecuación 5-3

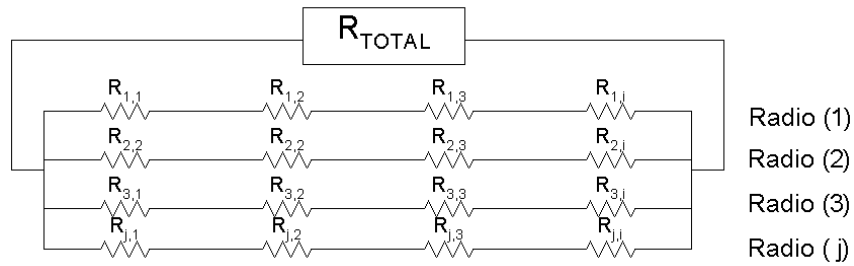


Figura 5-3: Esquema eléctrico 2

$$R_{total}(t) = \left(\sum_{r=1}^j \left(\sum_{s=1}^i R_{r,s} \right)^{-1} \right)^{-1}$$

Ecuación 5-3

- c) determinar la resistencia del sistema como la proyección de todas las moléculas del dieléctrico en un disco transversal, siendo la resistencia global del sistema dependiente del grado del cubrimiento de este disco. En la Figura 5-4 se esboza la función de distribución radial del dieléctrico cuando se proyecta longitudinalmente todo el sistema.

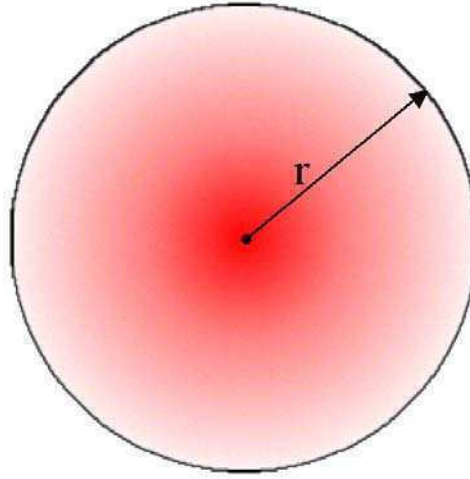


Figura 5-4: Esquema de la proyección radial de moléculas en un disco

En este caso, la conductancia se calcula como:

$$G(t) = \int_0^r \frac{\kappa}{L}(r,t) \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr$$

Ecuación 5-4

donde $\frac{\kappa}{L}(r,t)$ es la conductancia que representa la proyección de las moléculas con una posición radial $r, r+dr$ al tiempo t . Esta propiedad es estimada determinando la concentración de partículas en el disco de proyección (normalizada por la cantidad de moléculas iniciales), suponiendo que el grosor de este disco es 1 cm y utilizando la conductividad específica del H_2O y del HNO_3 determinadas experimentalmente. La Ecuación 5-4 puede aproximarse por una sumatoria, imaginado que se divide al eje transversal del tubo en un cierto número de anillos ($n_{anillos}$) de un grosor Δr . La expresión de dicha sumatoria se ve en la Ecuación 5-5, donde $\frac{\kappa}{L}(r_i,t)$ es la conductividad en el anillo de radio r_i .

$$G(t) \cong \sum_{i=1}^{n_{anillos}} \frac{\kappa}{L}(r_i,t) \cdot 2\pi \cdot (2 \cdot r_i \cdot \Delta r + \Delta r^2)$$

Ecuación 5-5

Detección conductimétrica puntual

La distribución de moléculas en un tubo recto es simétrica con respecto a la dirección longitudinal del tubo. Este hecho simplifica los requerimientos de memoria de la computadora, ya que no es necesario guardar en cada intervalo de tiempo de simulación la posición de cada molécula individual, sino que es posible almacenar solamente la cantidad de moléculas en cada posición radial. Sin embargo, cuando se quiere medir la conductividad colocando dos puntas de platino a ambos lados del tubo (Capítulo 3), las moléculas que están en la misma posición radial no necesariamente se comportan de manera equivalente frente a la propiedad medida, como se ha considerado en el caso de la detección conductimétrica integrada longitudinalmente. Recuérdese que las moléculas localizadas en una misma línea de campo eléctrico se comportan como resistencias en serie y aquellas que están en líneas diferentes se comportan como resistencias en paralelo. En la Figura 5-5 se observa que, si idealmente las líneas de campo son perpendiculares al eje longitudinal, aquellas partículas que se encuentran en una misma posición radial no están necesariamente ubicadas en líneas de campo equivalentes. Por otro lado, la geometría del campo eléctrico no es sencilla, ya que el tamaño de las puntas es del orden de la separación entre las mismas y, a su vez, la celda tiene geometría cilíndrica. Si se recuerda la discusión del Capítulo anterior en la sección “Experiencias preliminares”, podría esperarse que la dependencia de la conductancia específica con la concentración fuera mucho más significativa en este caso, puesto que la separación entre las puntas es pequeña e igual al diámetro del tubo.

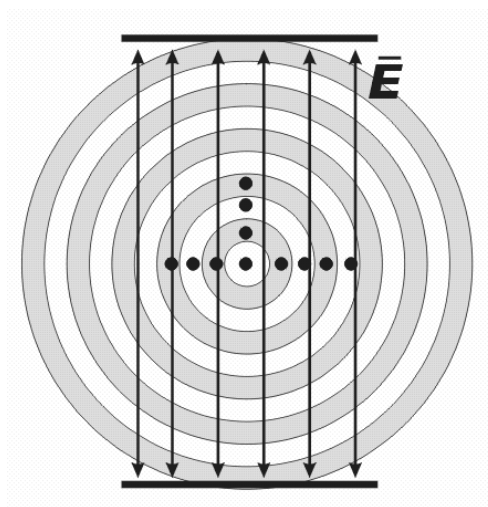


Figura 5-5: Diferente comportamiento de moléculas en una misma posición radial en la detección conductimétrica puntual.

Por estos motivos no se esperan buenos resultados en la comparación de los perfiles simulados de este tipo de detección con las curvas experimentales. Sin embargo, se considera útil realizarla para comprobar cualitativamente el grado de ajuste con el perfil de la curva de respuesta y, en cierta medida, con el tiempo de aparición y el ancho del pico (aunque no con su área ni su altura).

Al realizar la simulación, se calcula cuál es la resistencia (o conductancia) de cada cilindro (concéntrico con el cilindro que forman las paredes del tubo) de radio interno r_i , radio externo $r_i + \Delta r$ y de largo igual al largo de un segmento (*i.e.*, 0.5 cm). Para simular la conductancia que se mediría entre dos electrodos colocados perpendicularmente al tubo debe hacerse un cambio de coordenadas, ya que la dirección de medida no es “a lo largo” del tubo. Recuérdese que las porciones de fluido que poseen una misma coordenada radial no son equivalentes cuando se simula la conductancia de la celda.

Para sortear este inconveniente, se consideró que cada celda está formada por cubos cuya resistencia se calcula sabiendo su ubicación, ya que ésta determina en qué cilindro concéntrico queda contenido. Lógicamente, el tamaño del cubo determinará el número de cilindros en el cual está comprendido. Para facilitar los cálculos conviene ajustar el tamaño del cubo de tal forma que quede contenido en 2 cilindros como máximo. La Figura 5-6 ejemplifica en dos dimensiones, una grilla cuadrículada superpuesta sobre anillos concéntricos. Cada lado del cuadrado debe ser igual a Δr para que cada cuadrado quede incluido a lo sumo dos anillos. Así, es relativamente sencillo calcular la proporción del área del cuadrado que está determinada por el o los anillos que abarca. Ya que el método de simulación permite calcular cuál es la conductancia que tiene cada cilindro (determinada a su vez por la cantidad de moléculas de cada especie en el volumen del cilindro en cuestión), se puede calcular la conductancia de una subporción del mismo considerando que se cumple la Ecuación 4-1. Finalmente, puede suponerse que la conductancia del cuadrado es un promedio pesado de las conductancias de cada porción de cilindro abarcado por éste.

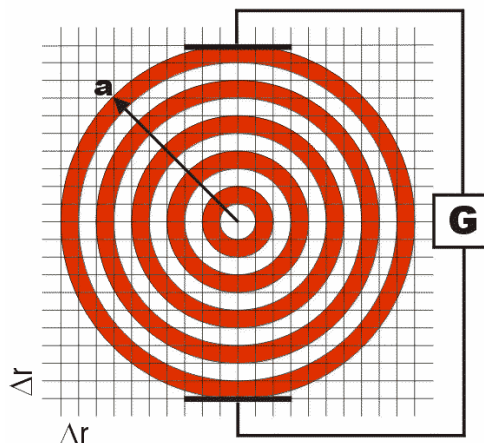


Figura 5-6: Simplificación en la simulación de la detección conductimétrica puntual

La conductancia total del sistema se calcula de la misma manera que se explicara al presentar la Ecuación 5-2 y la Ecuación 5-3. Si bien no es posible proyectar las moléculas en un plano, se puede realizar un promedio pesado que viene dado por la cantidad de moléculas del dieléctrico presentes en la celda, tomando como celda conductimétrica toda la sección del tubo que la simula.

Resumen de simulación de detectores

Se propone simular el perfil de respuesta de cada uno de los detectores utilizando las distintas aproximaciones descritas. Se simulará el movimiento de las moléculas y se calculará el patrón de respuesta para:

- Detección Puntual espectrofotométrica (Ecuación 5-1).
- Detección integral conductimétrica: se pueden definir cuatro tipos de detectores conductimétricos virtuales (ICDv) según la aproximación utilizada:
 - Detector ICDv-1: Utilizando la Ecuación 5-2.
 - Detector ICDv-2: Similar al detector ICDv-1, pero realiza el promedio de las conductividades dentro de un mismo segmento, en lugar de considerar las conductividades individuales de cada sección del fluido.
 - Detector ICDv-3: Utilizando la Ecuación 5-3.
 - Detector ICDv-4: A través de la Ecuación 5-5.
- Detección Puntual conductimétrica aplicando, conforme la geometría de la celda, la aproximación de cada detector virtual (ICDv1-4).

Una objeción relevante de la aproximación planteada en los métodos de simulación que se basan en el movimiento de entes individuales (*v.g., random walk*) es la extensión de una propiedad puntual a una propiedad global del sistema, que lleva a dejar de lado la idea de unidad de partícula para extenderla a concentración. Sin embargo, se puede definir la concentración de partículas en un elemento de volumen, la cual puede vincularse con la propiedad medida (conductancia) en todo el sistema, ya que se conoce su variación con la concentración. Ésta será la estrategia que se utilizará al calcular la resistencia de cada celda teniendo en cuenta la proporción relativa de uno y otro tipo de partícula. El otro método de simulación que se describirá en este capítulo trabajará directamente con la propiedad “concentración” de cada celda.

Evaluación de señales puntuales

Los algoritmos utilizados que se presentan en el Apéndice 2 son originales, fueron generados por el autor y están escritos en el lenguaje de programación *script* de MatLab®. Para el análisis de los resultados, se utilizaron dos métodos distintos que permiten evaluar los parámetros del pico. El primero se basa en un algoritmo de reconocimiento de picos escrito por el autor en VisualBasic®, que se utiliza como un macro dentro de una planilla Excel® y que también fue adaptado al lenguaje *script* de MatLab®. El segundo método consiste en el ajuste del perfil del pico a través de la función Weibull, que será detallada a continuación.

Función Weibull

Esta función permite el ajuste experimental de picos sin importar su simetría ni su distribución de frecuencias, por lo que se la ha utilizado para ajustar los distintos perfiles simulados y obtener los parámetros de cada perfil. Se encuentra incorporada a las funciones de Regresión de los programas de computación comerciales SigmaPlot® y Origin® y utiliza el siguiente algoritmo:

<i>Función</i>	<i>Variables y Parámetros</i>
$y = y_0 + a \cdot \left(\frac{c-1}{c} \right)^{\frac{1-c}{c}} \cdot g^{c-1} \cdot \exp \left(-g^c + \frac{c-1}{c} \right)$ $g = \frac{x - x_0}{b} + \left(\frac{c-1}{c} \right)^{\frac{1}{c}}$	<p>x = variable independiente (n, g, tiempo)</p> <p>y = variable dependiente (n, g, $n(t)$)</p> <p>a = altura pico</p> <p>b = ancho a media altura</p> <p>c = parámetro de ajuste</p> <p>x_0 = x para el máximo del pico</p> <p>y_0 = valor línea de base</p>

Tabla 5-1: Función Weibull

Todos los ajustes preliminares mostraron, que y_0 no difería significativamente de cero (95% de confianza), por lo que se fijó su valor en cero para minimizar los errores en los parámetros y , en menor medida, el tiempo de ajuste.

Algoritmo “Picos”

Este algoritmo, generado originalmente por el autor, reconoce picos en una serie de datos tipo XY. Típicamente, esta serie de datos ocupa dos columnas en una planilla de cálculo de Excel® o una matriz de $n \times 2$ datos, siendo n el número de pares XY. Al seleccionar la serie de datos e invocar al algoritmo a través de un *macro* (o como una función en MatLab®), éste devuelve para cada pico que reconoce en la serie de datos, los siguientes parámetros: tiempo del máximo del pico, valor de la señal en el máximo, valor de la señal corregida por la línea de base, ancho del pico en la base y a media altura, tiempo de aparición y tiempo de finalización del pico, área bruta y corregida por línea de base. La Figura 5-7 muestra la salida gráfica que se obtiene a través de este algoritmo.

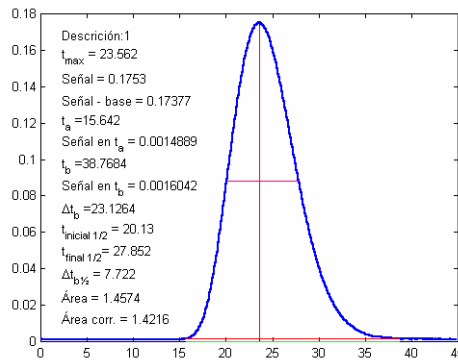


Figura 5-7: Datos obtenidos a través del algoritmo “Picos”

El algoritmo se basa en el principio de funcionamiento de la detección de picos de un integrador cromatográfico (Manual Shimadzu CR6A) y tiene en cuenta el cambio de la señal en una ventana de tiempo predefinible (típicamente del orden de los 0.5-1.0 s). Si la pendiente es mayor que la desviación estándar de la línea de base, reconoce que un pico está apareciendo. Para detectar su finalización, compara nuevamente y toma el valor en el cual la pendiente en la ventana tiempo no es estadísticamente diferente a la desviación estándar de la línea de base. Una vez que define dónde empieza y termina el pico, los algoritmos para calcular todos los parámetros enumerados en el párrafo anterior son sencillos y no se cree necesarios describirlos aquí. En el Apéndice 2 se encuentra el código de programación.

Random walk

Este método simula el comportamiento de un soluto inyectado en un sistema FIA a través del movimiento convectivo y aleatorio de entes y ha permitido, aunque sea cualitativamente, predecir y evaluar el efecto de los distintos parámetros de diseño del sistema sobre la señal obtenida (ver Capítulo 2). A través del mismo se buscarán las evidencias que justifiquen el patrón de respuesta experimental obtenido a través del ICM y el grado de conexión de las propiedades del pulso de muestra inyectado con el modelo fenomenológico propuesto en esta tesis.

El primer algoritmo utilizado en este trabajo para este fin fue presentado en el Capítulo 2. Básicamente, el método simula el avance de entes individuales a los que se referirá como moléculas. La coordenada de la i -ésima molécula (x_i, y_i, z_i) está determinada por $0 \leq x_i < a$, $0 \leq y_i < a$, tal que $0 \leq x_i^2 + y_i^2 < a^2$, e inicialmente $0 \leq z_i \leq l$. En cada intervalo de tiempo de simulación se tienen en cuenta el movimiento Browniano y el transporte convectivo impuesto por el flujo del *carrier*. A los fines de este trabajo, cada molécula simulada representa un elemento dieléctrico. El número máximo de moléculas por celda ($n_{max}(r)$) depende sólo de la posición radial de la misma y es igual al número inicial de moléculas de agua (n_{H_2O} o n) que se inyectan en promedio en cada celda de coordenada radial r . El *carrier* se representa como “moléculas de HNO_3 0.75 M” (n_{HNO_3}), que se calculan como $n_{max}(r)$ menos el número de moléculas de agua encontradas en cada celda ($n_{max}(r)-n$).

El autor no considera necesario ahondar más sobre las bases de la simulación del transporte, ya que fueron analizadas extensamente en el Capítulo 2 y recomienda al lector

referirse al mismo ante cualquier duda que pudiera aparecer. Sin embargo, es importante hacer referencia a conceptos relacionados con la propiedad medida y la posición de las moléculas simuladas.

Los resultados obtenidos provenientes de la simulación mediante este algoritmo se presentarán de la siguiente manera. En primera instancia se mostrarán las evaluaciones de los distintos parámetros iniciales (número de moléculas, tipo de inyección realizada, etc). Una vez seleccionados estos parámetros básicos se mostrará la influencia del tipo de detector simulado y de las distintas variables sobre la respuesta obtenida, que se comparará con los perfiles ya discutidos en el Capítulo 3.

Parámetros del algoritmo

La siguiente Tabla resume los parámetros utilizados para realizar la simulación así como su significado físico:

<i>Símbolo</i>	<i>Unidades</i>	<i>Valor preestablecido</i>	<i>Significado</i>
<i>A</i>	cm		Radio del tubo
<i>Q</i>	cm ³ min ⁻¹		Flujo volumétrico del <i>carrier</i>
<i>D</i>	cm ² min ⁻¹	3.5 · 10 ⁻⁵	Coefficiente de difusión (a 298.15 °K)
<i>Largo_r</i>	cm		Largo del reactor
<i>Largo_l</i>	cm		Largo del <i>loop</i>
<i>seg_l</i>		2 segmentos / cm	Número de segmentos (longitudinales)
<i>anillos</i>		1 anillo / 0.001 cm	Número de anillos (radiales)
<i>num_mol, n₀</i>			Número de moléculas totales
<i>num_max</i>			Número máximo de moléculas por celda (depende de anillo, segmento)
<i>step_seg</i>		10	Número de interacciones por segundo
<i>delta_t</i>	s	0.1	Intervalo de tiempo de cada iteración
<i>stepss</i>			Número total de iteraciones
<i>t_final</i>	s		Tiempo final de simulación

Tabla 5-2: Símbolos utilizados en la simulación y su significado

Se otorgaron valores preestablecidos a ciertos parámetros para disminuir el número total de simulaciones a realizar. Para elegir el valor establecido, se tuvieron en cuenta la capacidad de cálculo del microordenador utilizado y la precisión temporal del sistema de adquisición utilizado en la parte experimental del Capítulo 3.

En general, el número total de iteraciones queda determinado por el tiempo final de simulación que se fijó en 2 veces el tiempo medio de residencia, que resulta un poco mayor que el tiempo de vuelta a la línea de base para la mayoría de los sistemas de flujo utilizados. El valor del coeficiente de difusión fue obtenido de la literatura¹⁶⁶ escogiéndose, con fines comparativos, otro valor ($5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) que es un promedio aproximado de los valores hallados en bibliografía⁶⁷, para H^+ y NO_3^- ($D_{\text{H}^+} = 9.3 \cdot 10^{-5}$, $D_{\text{NO}_3^-} = 1.98 \cdot 10^{-5}$) (aproximadamente el doble del coeficiente de autodifusión del agua ($2.25 \cdot 10^{-5}$)). Otros parámetros, como ser el número de moléculas y el suavizado de las señales, fueron elegidos de forma de minimizar la varianza de las señales, como se indicará a continuación. En estas primeras pruebas, se simuló la inyección según lo descrito por Wentzell *et al.*¹⁴⁴, ya que es, hasta la fecha, el último trabajo publicado sobre el tema.

Número de moléculas

La cantidad de moléculas es un factor crítico en la simulación, ya que debe “balancear” el tiempo de cálculo con el “suavizado” de los perfiles obtenidos. Basándose en simulaciones preliminares, se concluyó que la suavidad o “ruido” de las curvas obtenidas era similar en la detección puntual y en la detección conductimétrica integrada. Luego, con el fin de visualizar el efecto de este parámetro, sólo se analizarán los patrones puntuales por ser intrínsecamente más simples.

Para las simulaciones iniciales se escogieron las condiciones de contorno de uno de los sistemas FIA utilizados en la parte experimental ($a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 1.33 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $\text{largo}_r = 79 \text{ cm}$, $\text{largo}_l = 30 \text{ cm}$), ya que las variables operacionales del mismo son un promedio del ámbito de valores entre los que se han movido estas variables en todos los sistemas ensayados. El tiempo final de simulación se fijó en 20 s.

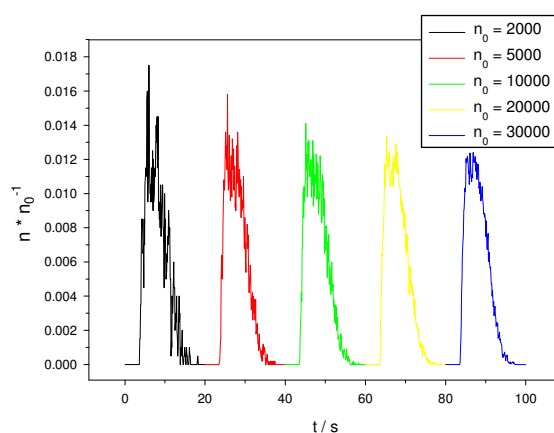


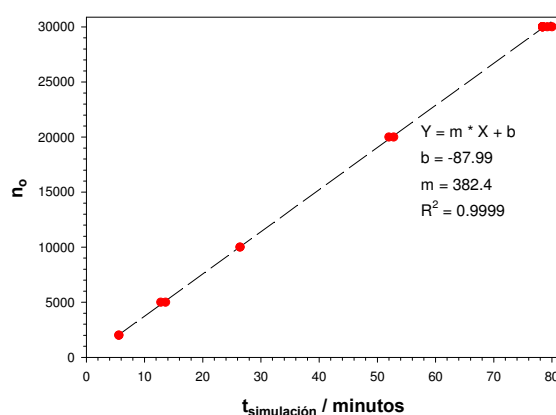
Gráfico 5-1: Efecto del número de partículas en el perfil simulado obtenido

El Gráfico 5-1 muestra el perfil de las curvas obtenidas cuando se varía el número inicial de moléculas entre 2000 y 30000. Si bien en todos los casos la simulación comienza en $t = 0$, las distintas curvas se presentan desplazadas sobre el eje temporal (como si la inyección se hubiese realizado cada 20 s) con meros fines comparativos. Respecto de la altura de la señal, cabe recordar que el detector simulado calcula cuántas moléculas se encuentran en cada intervalo de tiempo de simulación en la ventana de detección y, obviamente, dicho número depende de la cantidad de moléculas iniciales. De esta forma, en el Gráfico 5-1 se presenta el número de moléculas contadas dividido el número inicial de las mismas ($n \cdot n_0^{-1}$). Para medir los tiempos de aparición y anchos de pico se utilizó el algoritmo “picos” descripto anteriormente.

El análisis de estos perfiles muestra que ni el tiempo de residencia ni el ancho del pico dependen del número inicial de moléculas. Sin embargo, debido al mayor ruido de las primeras curvas, el algoritmo presenta inconvenientes para reconocer el tiempo al cual la señal vuelve a la línea de base y necesita un mayor control del analista. Como puede verse, el ruido en la zona del máximo de cada señal es significativamente distinto; sin embargo, el promedio de las señales (altura) en esa zona ($5 < t_{max} < 8$) es similar. Como es esperable, la desviación estándar es mucho mayor cuanto más reducido es el número de moléculas utilizado en la simulación.

Tiempo de simulación

El Gráfico 5-2 muestra la correlación que existe entre el número inicial de moléculas seleccionado y el tiempo requerido para llevar a cabo la simulación. Como puede verse, existe una relación lineal cuasiperfecta que indica que el paso limitante de la rutina es el cálculo del avance de cada molécula. Nótese que, si bien el ruido de la curva obtenido para $n_0 = 30000$ es sensiblemente menor al obtenido por ejemplo para $n_0 = 10000$, el tiempo requerido es el tres veces mayor.



$$t_{final} = 20 \text{ s}, q = 1.33 \text{ cm}^3 \text{ l min}^{-1}, \text{ largo}_r = 79 \text{ cm}, \text{ largo}_l = 30 \text{ cm}, a = 0.025 \text{ cm}$$

Gráfico 5-2: Número de moléculas totales vs. tiempo de simulación total

Suavizado de las señales

El promediado de señales obtenidas en condiciones equivalentes es una técnica de suavizado ampliamente utilizada, puesto que reduce significativamente las variaciones aleatorias producidas en las mismas. Así, para mejorar el ruido de las señales simuladas del Gráfico 5-1 se puede realizar el promedio de las curvas obtenidas de repetir la simulación bajo las mismas condiciones de contorno. Como el algoritmo de simulación impone componentes aleatorios a la posición inicial de las moléculas y a su movimiento, los resultados de las distintas repeticiones, con los mismos parámetros iniciales, son diferentes y generan curvas de respuesta diferentes. De esta forma, para optimizar los parámetros de simulación debe minimizarse esta varianza. En una primera instancia, se realizaron los promedios de hasta 4 repeticiones de la simulación para un número inicial de moléculas de 30000 (ya que es la señal menos ruidosa obtenida en tiempos de simulación razonables). El Gráfico 5-3 y la Tabla 5-3 resumen la información generada.

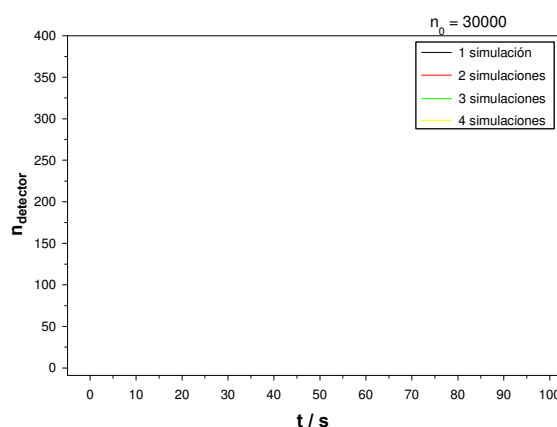


Gráfico 5-3: Suavizado de los perfiles por promedio de simulaciones consecutivas

	<i>1 simulación</i>	<i>Promedio de 2 simulaciones</i>	<i>Promedio de 3 simulaciones</i>	<i>Promedio de 4 simulaciones</i>
Señal Promedio	347	347	346	347
Desv. Estándar	15.2	12.2	9.9	7.9
CV%	4.4	3.5	2.9	2.3
Rango	56	49	34	29
Rango%	16.1	14.1	9.7	8.2

Tabla 5-3: Efecto de promediar señales en los parámetros del pico simulado ($n_0 = 30000$)

Estos resultados dejan ver que el promediado de la señales reduce el ruido y no afecta el valor medio del máximo. El rango fue calculado como el valor máximo (restado el valor mínimo) de la curva, en la zona del máximo. De los valores obtenidos puede decirse que no hay una mejora significativa cuando se promedia el resultado de 3 o de 4 simulaciones, si bien el tiempo de cálculo se incrementa considerablemente (de 240 min. (5 hs) a 400 min. (6.6 hs)). Se concluye que la mejor relación costo / beneficio se obtiene para un número inicial de 30000 moléculas, promediando la respuesta de tres repeticiones de la simulación.

Como se muestra en el Gráfico 5-2, al reducir a 1/3 el número inicial de moléculas, se reduce a 1/3 el tiempo de cálculo requerido. Luego, cabe preguntarse si no sería mas conveniente realizar más repeticiones de la simulación para un número inferior de moléculas que pocas repeticiones de un número inicial mayor. Cuando el número de moléculas es menor a 10000, en el Gráfico 5-1 aparecen variaciones ocasionales muy grandes, las que serán difíciles de suavizar mediante el promedio de las repeticiones. De este modo, se comparará el perfil obtenido de repetir 3 veces la simulación con un número inicial de 30000 moléculas (ver párrafo anterior) con el obtenido al promediar tantas repeticiones como sean posibles realizan en un tiempo de cálculo similar al anterior, utilizando un número inicial de moléculas de 10000, 20000 y 40000.

La Tabla 5-4 muestra el análisis estadístico de los perfiles obtenidos. Se presentan para cada número inicial de moléculas: el tiempo requerido y la cantidad de simulaciones promediadas, el valor del máximo del perfil obtenido, la desviación estándar (y CV%) y el rango (y Rango%), calculados de la misma manera que en la Tabla 5-3. Con fines comparativos, los valores se normalizaron para igual número de moléculas iniciales (30000), ya que la normalización no afecta ni al CV%, ni al Rango%.

n_0	10000	20000	30000	40000
Tiempo cálculo	3:36	4:30	3:57	3:42
Número de simulaciones	8	5	3	2
Valor Máx.	345.1	345.7	346.1	345.8
Desv. Estándar	11.9	11.5	10.3	12.6
CV%	3.4	3.3	2.9	3.7
Rango	49.5	44.7	33.7	51.4
Rango%	14.3	12.9	9.7	14.9

Tabla 5-4: Parámetros del pico simulado en función del número de moléculas iniciales, para un mismo tiempo de simulación total

Puede observarse que no existe una diferencia significativa en el valor promedio del máximo, pero sí una tendencia en el CV% y en el Rango%, a pesar que una *prueba-F* señala que estos valores no difieren significativamente (nivel de confianza del 95%). El Gráfico 5-4 presenta los valores de estos estimadores de la varianza para un número inicial de moléculas diferente, mostrando que tanto el CV% como el Rango% presentan el mismo perfil de variación. Se concluye que para minimizar el ruido de las señales simuladas (a tiempo de simulación fijo), las condiciones óptimas (para este tipo de inyección con un *loop* de 30 cm) son: fijar el número inicial de moléculas en 30000 y promediar los resultados de 3 simulaciones.

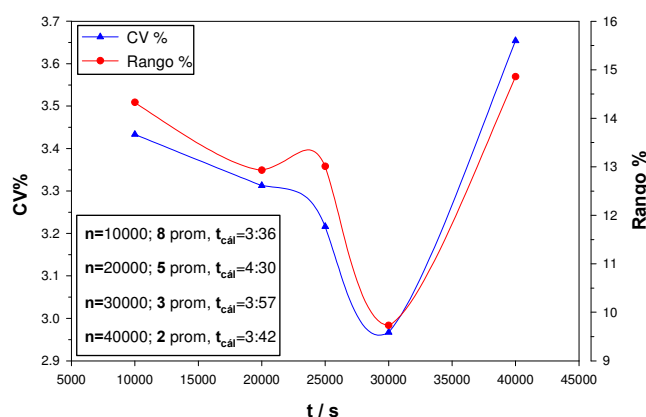


Gráfico 5-4: Efecto del número de moléculas iniciales en la varianza de la señal simulada

Cuando se compara el ruido de las señales obtenidas con el de los perfiles publicados en la literatura, puede observarse una gran similitud con los presentados por Wentzell *et al.*¹⁴⁴. Cabe señalar que este trabajo es el único que puede ser utilizado con fines comparativos, ya que de los otros dos existentes no se puede extraer información útil para este fin: en el trabajo de Betteridge *et al.*¹⁴² se presentan perfiles muy poco definidos (debido a que la

potencia de cálculo y gráfica de los ordenadores a principios de los '80 era muy pobre) y en el trabajo de Crowe *et al.*¹⁴³ no se presenta ninguna salida gráfica de los perfiles obtenidos (sólo variaciones muy “ruidosas” de la señal en función de distintas variables). Estas variaciones pueden deberse también a parámetros del modelo (*i.e.*, al número de moléculas simuladas, a la ubicación azarosa inicial de las mismas y al propio avance aleatorio) no optimizados. Estos dos trabajos realizan las simulaciones con un pequeño número de moléculas y no obtuvieron replicas bajo idénticas condiciones de contorno al fin de poder promediar los resultados y reducir la variación de los mismos. En cambio, las simulaciones de Wentzell *et al.* triplican el número inicial de moléculas (de 1500 a 5000), cambian la forma de realizar la inyección y promedian entre 10 y 200 repeticiones. Respecto del Gráfico 5-4, resulta extraño para el autor que presente un mínimo, ya que al aumentar el número inicial de moléculas, el ruido de las señales debería decrecer de forma monótona. Estos hechos llevaron a indagar sobre la forma de simulación de la inyección, como se describirá a continuación.

Simulación de la Inyección

La simulación de la inyección consiste en asignarle a cada molécula sus coordenadas iniciales de forma tal que estén contenidas en el *loop* de inyección de dimensiones l_0 , a , $V_i = \pi a^2 l_0$. En los únicos tres trabajos publicados sobre el tema en la literatura¹⁴²⁻¹⁴⁴ esta tarea se lleva a cabo de dos maneras diferentes.

En un principio, sin importar la forma en que se simula la inyección, se debe exigir que el ordenamiento de las moléculas en el *loop* de inyección sea aleatoria, es decir, que cualquier molécula tenga inicialmente la misma probabilidad de estar en cualquier lado del tubo y que las moléculas estén homogéneamente distribuidas en toda la zona de inyección. En el algoritmo utilizado en el trabajo de Wentzell *et al.* (con el que se simulaban los perfiles mostrados hasta este punto) se genera una cierta cantidad inicial de moléculas asignando al azar sus coordenadas radiales r y z (Ecuación 5-6). Los autores sostienen que “*It may be argue that a more uniform distribution of x , y and z coordinates would be more logical, but a random distribution in a cylindrical volume is more easily implemented and avoids bias that may be introduced by regular spacing, especially in repetitive runs*”.

$$\begin{aligned} r_{mol_i} &= rand() \cdot a \\ z_{mol_i} &= rand() \cdot l_0 \end{aligned}$$

Ecuación 5-6

En principio, esto parece lógico, pero este tipo de inyección podría no reflejar lo que sucede en la realidad, como se ve en la Figura 5-8. Si bien es cierto que las moléculas están distribuidas al azar en el *loop* de inyección, se debe analizar además, cómo es la función de distribución de masa dentro del mismo. En la práctica se inyectan soluciones homogéneas, por lo que la concentración de dicha solución es constante y por ende, el número de moles o de partículas por unidad de volumen es también constante. Sin embargo, si se simula la posición inicial de las moléculas al azar y luego se grafica la densidad de moléculas por unidad de volumen, ésta no es constante. Es decir, la inyección al azar distribuye homogéneamente las partículas tanto en la posición radial como en la axial. Pero si existe igual número de partículas en dos posiciones radiales diferentes, la densidad de partículas es menor. Este tipo de inyección equivaldría a llenar un *loop* de tal manera que la solución en el centro del *loop* sea más concentrada que cerca de las paredes del tubo, lo cual es experimentalmente imposible.

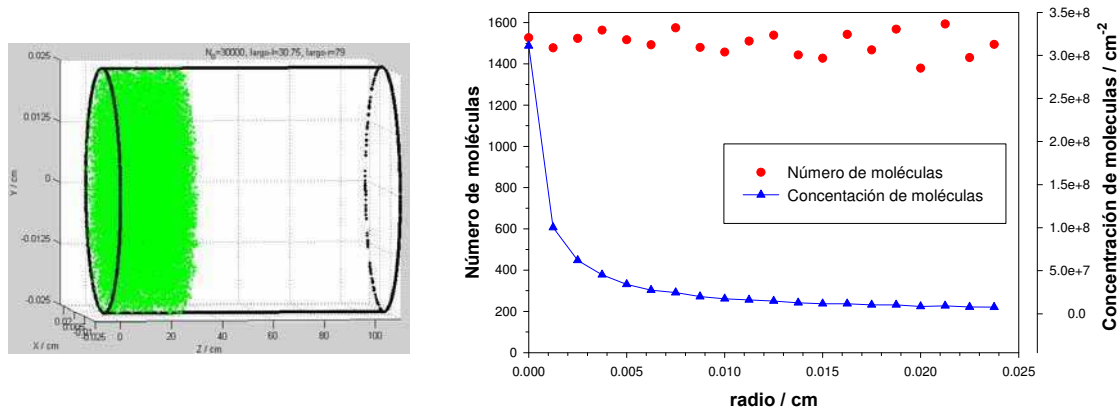


Figura 5-8: Inyección "Random radial": Distribución radial.

De esta forma, los perfiles obtenidos con esta simulación no tendrían por qué ser iguales a los que se obtienen experimentalmente. Éste podría ser el motivo de las diferencias observadas al comparar perfiles simulados y experimentales en el trabajo de Wentzell *et al.*, generándose, en opinión de quien escribe, errores sesgados graves. Por esta razón, se analizarán las simulaciones correspondientes a los dos trabajos restantes mencionados anteriormente.

En estos trabajos se generan al azar las coordenadas x , y , z (Ecuación 5-8) teniendo en cuenta las siguientes condiciones de contorno: $-a \leq x \leq a$; $-a \leq y \leq a$; $0 \leq x^2 + y^2 \leq a^2$; $0 \leq z \leq l_0$. Si para una molécula se generó una coordenada cartesiana fuera del tubo ($x^2 + y^2 \geq a^2$),

se vuelve a generar un nuevo par xy hasta que se cumpla la condición de que la molécula quede adentro del *loop*.

$$\begin{aligned}x_{mol_i} &= 2 \cdot (rand() - 0.5) \cdot a \\y_{mol_i} &= 2 \cdot (rand() - 0.5) \cdot a \\z_{mol_i} &= rand() \cdot l_0\end{aligned}$$

Ecuación 5-7

La Figura 5-9 muestra los perfiles de distribución radial de masa:

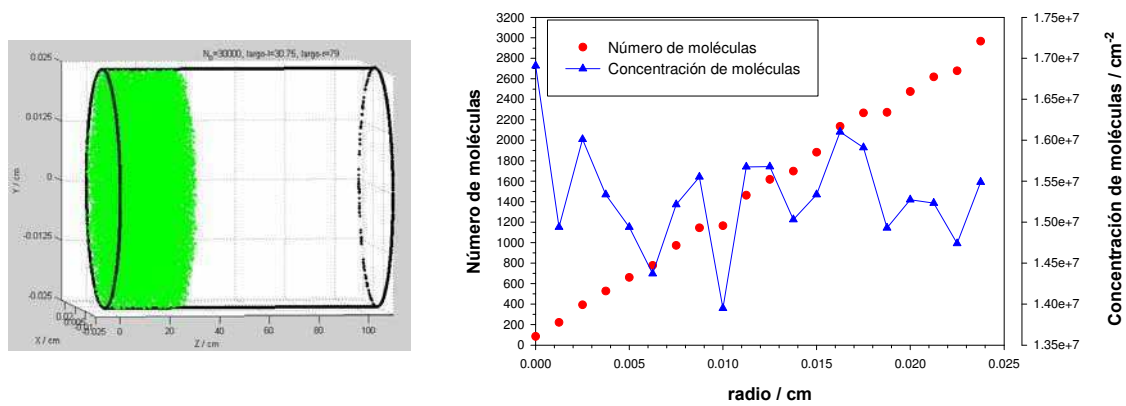


Figura 5-9: Inyección "Random": distribución radial.

Como puede verse, este algoritmo logra una concentración de moléculas más o menos homogénea en la dirección radial. El coeficiente de variación para la concentración en función del radio (inyección de 30000 moléculas en un *loop* de 30.75 cm) es 4.2% y podría considerarse aceptable. Sin embargo, conviene minimizarlo de modo que el promedio de repeticiones produzca a su vez varianzas menores.

En este trabajo de tesis se desarrolló un algoritmo que tiene en cuenta que la concentración de partículas debe ser constante. Para ello se buscó la relación que debe cumplirse entre el número de partículas en un anillo de radio interno r y externo $r + dr$ y el número total de partículas:

$$[mol] = \frac{n_0}{\pi \cdot a^2} = \frac{num_{mol}(r, r + dr)}{\pi \cdot ((r + dr)^2 + r^2)}$$

Ecuación 5-8

Despejando:

$$num_{part}(r, r + dr) = \frac{n_0}{a^2} \cdot (2 \cdot r \cdot dr + dr^2)$$

Ecuación 5-9

El valor dr se eligió arbitrariamente como un centésimo del valor del radio del tubo de forma tal de poder suponer un anillo de ancho diferencial. El algoritmo calcula para cada $[r, r+dr)$ cuántas partículas debe haber, asigna un valor de radio aleatorio en el rango $[r, r+dr)$ y genera en forma aleatoria un ángulo entre 0 y 2π .

La Figura 5-10 muestra que el algoritmo propuesto genera una inyección homogénea, lo que reproduce la experimental. La concentración de partículas en el *loop* es “realmente” homogénea produciendo un coeficiente de variación (para la inyección de 30000 moléculas en un *loop* de 30.75 cm) prácticamente nulo ($2 \cdot 10^{-6} \%$).

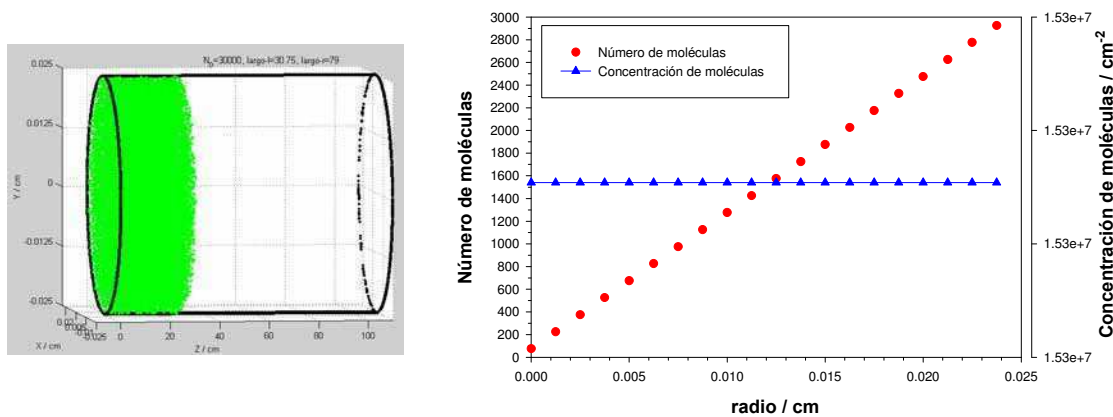
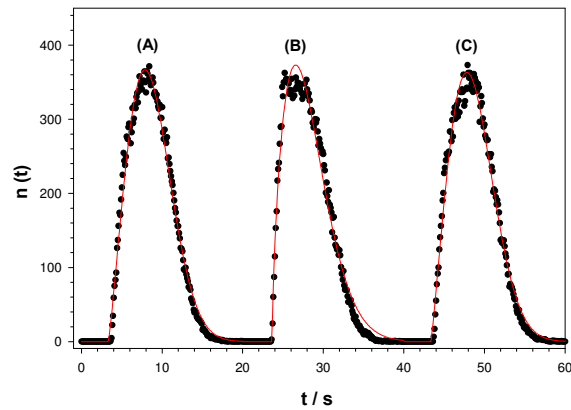


Figura 5-10: Inyección “Homogénea cuasi Random”: distribución radial.

Ahora, se compararán entre sí los perfiles de los picos obtenidos cuando se utiliza cada uno de estos métodos. El Gráfico 5-5 muestra la comparación cuando se realiza el promedio de 3 simulaciones para un número inicial de 30000 moléculas, simulando la inyección según: (A) el algoritmo generado en esta tesis; (B) el algoritmo utilizado por Wentzell *et al.* y (C) el algoritmo original de Betteridge *et al.* Visualmente puede observarse que el perfil (B) está achatado en el máximo y está desplazado hacia la izquierda, indicando una vez más el error sesgado que genera su uso. En cuanto a la comparación entre (A) y (C), se observa una mayor variabilidad en la zona del máximo para la curva (C), mostrando que las mejoras incluidas en el algoritmo (A) influyen favorablemente, minimizando el ruido del perfil.



Inyección simulada mediante el algoritmo: (A) generado en esta tesis; (B) utilizado por Wentzell *et al.* y (C) original de Betteridge *et al.*

Gráfico 5-5: Efecto del modelo de inyección en el perfil puntual simulado

Este análisis es simplemente visual. Con el fin de darle una mayor validez estadística, se ajustaron los perfiles obtenidos con una función Weibull que permite trabajar, *a priori*, con un pico cuya simetría es desconocida. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla, sugiriéndole al lector que se refiera a la sección “Evaluación de señales puntuales” para entender el significado de cada parámetro.

	(A)		(B)		(C)	
	Valor	CV%	Valor	CV%	Valor	CV%
<i>R²</i>	0.9929		0.9866		0.9915	
<i>Norm</i>	161.9		225.2		175.6	
<i>A</i>	367	0.5%	373	0.7%	363	0.6%
<i>B</i>	6.06	0.9%	5.06	0.8%	6.02	0.9%
<i>C</i>	2.17	1.2%	1.66	1.1%	2.12	1.3%
<i>x0</i>	7.87	0.3%	6.57	0.6%	7.82	0.4%

(A) = este trabajo; (B) = Wentzell *et al.*¹⁴⁴; (C) = Betteridge *et al.*¹⁴²

Tabla 5-5: Evaluación de los perfiles puntuales en función del algoritmo de inyección utilizado

La Tabla 5-5 muestra que no existe diferencia significativa entre los parámetros obtenidos para el algoritmo (A) y el (C), mientras que sí las hay para la mayoría de los parámetros que se obtienen al ajustar el perfil del algoritmo (B). Aún más, el error en los distintos parámetros es siempre menor para el algoritmo (A), obteniéndose un mejor coeficiente de regresión y la menor sumatoria de residuos al cuadrado (Norm).

De lo visto hasta ahora, se concluye que el algoritmo generado en esta tesis para simular la inyección es mejor que los utilizados hasta la fecha. Dicho algoritmo fue el utilizado en todas las simulaciones que se presentarán de aquí en más. Sin embargo, antes de proseguir,

se analizará si la optimización (en cuanto al número total de moléculas y número de repeticiones) realizada para el algoritmo (B) resulta también la mejor alternativa para el algoritmo (A).

La Tabla 5-6 muestra los parámetros obtenidos para ajustes realizados a los promedios de las señales simuladas obtenidas para diferente número de moléculas totales. De esta Tabla se puede ver que no existen diferencias significativas en los parámetros ajustados cuando el número de moléculas es mayor a 20000, pero sí en los CV% de dichos parámetros. Se concluye entonces que las condiciones óptimas, tanto en tiempo de cálculo, como en relación señal-ruido y error en los parámetros, se obtiene de promediar 2 repeticiones de la simulación con 40000 moléculas iniciales ($largo_l = 30.75$ cm).

n_0	Número réplicas	R^2	$Norm$	A	b	C	x_0	Tiempo cálculo
2000	1	0.8936	0.0224	0.0125	5.80	2.07	7.77	00:05
5000	1	0.9698	0.0112	0.0122	5.73	2.03	7.67	00:13
10000	8	0.9927	0.0054	0.0122	6.02	2.14	7.84	03:27
20000	5	0.9922	0.0057	0.0122	6.05	2.15	7.87	04:20
25000	3	0.9925	0.0056	0.0123	6.04	2.17	7.85	03:15
30000	3	0.9926	0.0055	0.0123	6.03	2.15	7.82	03:54
40000	2	0.9932	0.0053	0.0122	6.02	2.13	7.82	03:28
50000	2	0.9915	0.0059	0.0122	6.02	2.13	7.82	04:21

Tabla 5-6: Influencia del número de moléculas totales sobre los perfiles puntuales simulados

A través de una nueva prueba de consistencia, se comparó la variabilidad dentro del mismo *set* (el error en los parámetros) con la variabilidad entre dos *sets* de repeticiones (diferencia en el valor de los parámetros). La Tabla 5-7 muestra que no existen diferencias significativas ni para los valores de los parámetros, ni para el error obtenido para cada uno de ellos:

	<i>1^{er} set</i>		<i>2^{do} Set</i>		
	Valor ₁	CV ₁ %	Valor ₂	CV ₂ %	$\frac{(\text{Valor}_1 - \text{Valor}_2)}{\text{Valor}_{\text{medio}}}$
<i>R²</i>	0.9932			0.9929	
<i>Norm</i>	0.0053			0.0056	
<i>a</i>	0.0122	0.5%	0.0122	0.6%	0.0%
<i>b</i>	6.02	0.8%	6.03	0.9%	0.17%
<i>c</i>	2.13	1.2%	2.13	1.2%	0.0%
<i>x0</i>	7.82	0.3%	7.83	0.4%	0.13%

Tabla 5-7: Repetitividad de las simulaciones (n₀ = 40000)

Detección conductimétrica integral

En esta sección se analizará cuál(es) de todos los modelos propuestos anteriormente predice mejor el perfil ICM característico. A esta altura, sólo se busca analizar cuál de los detectores produce un perfil similar a las curvas ICM, para realizar luego un análisis de la bondad de dicha predicción. Con este fin, se utilizaron inicialmente las condiciones de contorno de un sistema monolínea cuyas variables operacionales son una media de las utilizadas en la parte experimental ($L = 79$ cm, $l = 20$ cm, $q = 1.33$ cm³ min⁻¹, $a = 0.025$ cm). Se optó por el algoritmo de avance difusional de las moléculas (Capítulo 2) utilizado por Wentzell *et al.*, pero agregando una condición de borde que considera que, en el caso de que la nueva posición radial de una molécula exceda las dimensiones del tubo, se le otorgue un avance de igual magnitud pero en el sentido contrario a la dirección original. Se espera revelar con este cambio, si existe un problema grave en la interacción con la pared.

Para facilitar cada nuevo análisis de la simulación (por ejemplo, variando el método de detección) y disminuir el volumen de información generada, el algoritmo de simulación se diseñó de modo que permita guardar, para cada intervalo de tiempo de simulación, la cantidad de moléculas que se encuentran en cada posición radial (anillo) y en cada segmento en que se ha dividido el tubo. Para disminuir los tiempos de cálculo, toda molécula cuya posición longitudinal (z) sea mayor que el largo del reactor más el de la celda espectrofotométrica simulada (1 cm), es eliminada. Se comprobó que estos dos pasos no alteran los perfiles obtenidos.

Como se mencionara al comienzo del Capítulo, los siguientes detectores integrales conductimétricos (ICD) virtuales(v) fueron analizados:

- Detector ICDv-1: Utilizando la Ecuación 5-2.
- Detector ICDv-2: Como el detector ICDv-1, pero tomando el promedio de las conductividades dentro de un mismo segmento, en lugar de considerar las conductividades individuales de cada sección del fluido.
- Detector ICDv-3: Utilizando la Ecuación 5-3.
- Detector ICDv-4: A través de la Ecuación 5-5.

Relación entre el número de moléculas y la propiedad medida

Para el caso de la simulación de detectores ópticos, la concentración de moléculas dentro de la celda de detección puede calcularse como su número en función del tiempo por el volumen de la celda. Para detectores conductimétricos se requiere un análisis más profundo de la relación entre el número de entes de cada especie y la propiedad medida.

En el caso particular del *Random walk*, surge el inconveniente del cálculo de la conductividad de una porción de fluido a partir del número de moléculas simuladas en dicha porción. El problema reside en la manera de relacionar una propiedad macroscópica partiendo de una escala microscópica. A esto, se suma el problema de que se está simulando el movimiento de moléculas individuales, cuando la propiedad de interés (*i.e.*, la conductancia) no es una propiedad intrínseca de la molécula sino de la movilidad de ésta en su medio bajo la acción de un campo eléctrico (ver Capítulo 3).

Si toda la celda (entiéndase por celda las distintas unidades que se obtienen al seccionar el sistema FIA en anillos y segmentos) estuviese “llena” con ácido nítrico, su conductancia puede calcularse teniendo en cuenta la conductancia específica de la solución de ácido nítrico utilizada y las dimensiones de la celda. De forma similar puede calcularse la conductancia de la celda como si estuviera llena con agua. Para una celda llena con ambas sustancias, se analizaría el aporte de la conductividad debido a cada una de ellas.

Para extrapolar una propiedad no intrínseca de la molécula, como es la conductancia, a una medida macroscópica del sistema, se supondrá que las moléculas simuladas “poseen” una resistencia o conductancia que es una fracción de la resistencia total de la celda. En otras palabras, la unidad de fluido puede contar con un número finito de moléculas (n_{celda}^0) y cada molécula tiene una resistencia o conductividad característica. Se asumirá que las

partículas de nítrico se comportan como ácido nítrico diluido, es decir, el agua de la solución de ácido nítrico y el propio ácido forman una única especie a la que se llamará “nítrico” cuya conductancia específica es la obtenida experimentalmente. Se analizará entonces cómo depende la conductancia de la celda del número de moléculas de cada clase desde dos puntos de vista o formas.

La primera de las formas en que se puede escribir la resistencia de la celda es entendiéndola como una dilución homogénea donde la resistencia total dependerá de cuál es la proporción de la celda llena con nítrico y cuál la proporción llena con agua. Puesto que el nítrico es una solución acuosa, visualizar la conductividad total dentro de una celda como una dilución, parece lógico. La resistencia de la celda estará dada entonces por:

$$R_{celda} = \frac{L_{celda}}{Area_{celda}} \left(\frac{1}{\kappa_{HNO_3}} \cdot \frac{n_{HNO_3}^0}{n_{celda}^0} + \frac{1}{\kappa_{H_2O}} \cdot \frac{n_{H_2O}^0}{n_{celda}^0} \right)$$

Ecuación 5-10

siendo L el largo de la celda, $n_{HNO_3}^0$, $n_{H_2O}^0$ y n_{celda}^0 el número de moléculas de nítrico, de agua y el número total de moléculas en la celda, respectivamente, mientras que κ_{HNO_3} , κ_{H_2O} representan la conductancia específica del nítrico utilizado y del agua, respectivamente. Puede verse que esta ecuación es idéntica a la que se obtendría considerando que la resistencia del nítrico y del agua se comportan como resistencias en serie, ya que la resistencia global es la suma de las resistencias individuales.

Otra forma de visualizar la resistencia de la celda es pensar que el nítrico y el agua son resistencias en paralelo y, como tal, la conductancia total es la suma de las conductancias individuales. La conductancia de cada sustancia puede pensarse como dependiente simplemente, del número de partículas de esa sustancia

$$R_{celda} = \left(\frac{1}{R_{HNO_3}} + \frac{1}{R_{H_2O}} \right)^{-1} = \frac{L_{celda}}{Area_{celda}} \left(\frac{1}{\frac{1}{\kappa_{HNO_3}} \cdot \frac{n_{HNO_3}^0}{n_{celda}^0}} + \frac{1}{\frac{1}{\kappa_{H_2O}} \cdot \frac{n_{H_2O}^0}{n_{celda}^0}} \right)^{-1}$$

Ecuación 5-11

Los parámetros tienen el mismo significado que los de la Ecuación 5-10. Una variante a este razonamiento es pensar que la conductancia (no la resistencia) de un elemento de fluido está directamente relacionada con la cantidad de partículas de una especie presentes en el sistema. Así, la ecuación anterior debiera escribirse como:

$$G_{celda} = \frac{1}{R_{celda}} = G_{HNO_3} + G_{H_2O} = \frac{Area_{celda}}{L_{celda}} \left(\kappa_{HNO_3} \cdot \frac{n_{HNO_3}^0}{n_{celda}^0} + \kappa_{H_2O} \cdot \frac{n_{H_2O}^0}{n_{celda}^0} \right)$$

Ecuación 5-12

Si bien es posible realizar la simulación utilizando tanto la Ecuación 5-10, como la Ecuación 5-11 o la Ecuación 5-12, es conveniente analizar su validez en términos comparativos. Una prueba de consistencia inicial realizada fue evaluar si los valores de resistencia (o de conductancia) predichos por este *set* de ecuaciones son iguales entre sí en el caso de celda estar completamente llena con ácido nítrico o con agua y, además, si los valores calculados coinciden con el dato experimental.

Para ello se deben analizar las ecuaciones anteriores para el caso en que el número de partículas de agua es cero y cuando dicho número es igual al número de partículas totales que la caja puede contener. Los resultados muestran que a través de la Ecuación 5-10 y la Ecuación 5-12 se obtiene la resistencia que se mediría en una celda de las dimensiones de la caja, llena con nítrico o llena con agua (suponiendo que no existen desviaciones a la Ecuación 4-1). Pero, la Ecuación 5-11 predice una resistencia nula para estos extremos, ya que al asumir la resistencia total como suma de resistencias en paralelo, si una es nula (en este caso porque el número de partículas de una u otra especie es nula) la resistencia total del sistema también la será.

Considerando lo anterior, se analizará ahora si la resistencia de cada celda, calculada a través de la Ecuación 5-10 (R_{celda} es proporcional al n_{H_2O}) y de la Ecuación 5-12 (G_{celda} es proporcional al n_{H_2O}), muestran consistencia experimental en las condiciones de contorno establecidas. Para ello, se calculó la conductancia obtenida por ambas ecuaciones y el cociente entre ambas (Gráfico 5-6 y Gráfico 5-7 respectivamente) en función del grado de ocupación en una unidad de fluido. El grado de ocupación se define como la cantidad de moléculas de agua que hay en una unidad de fluido en relación con la cantidad total de moléculas que esa unidad puede contener. Los cálculos fueron realizados utilizando las conductancias de la soluciones determinadas experimentalmente para el sistema integral en

el Capítulo 3 ($\kappa_{HNO_3} (0.75M) \approx 236000$, $\kappa_{H_2O} \approx 0.055$, conductancias en μS por cm de largo y cm^2 de área), suponiendo celda de 1 cm de largo y 1 cm^2 de área.

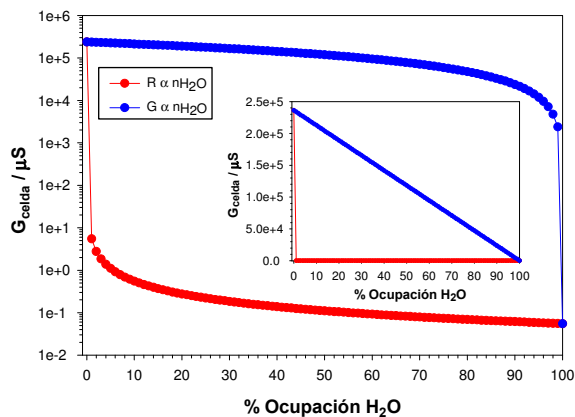


Gráfico 5-6: Conductividad de cada celda en función del grado de ocupación por entes dieléctricos

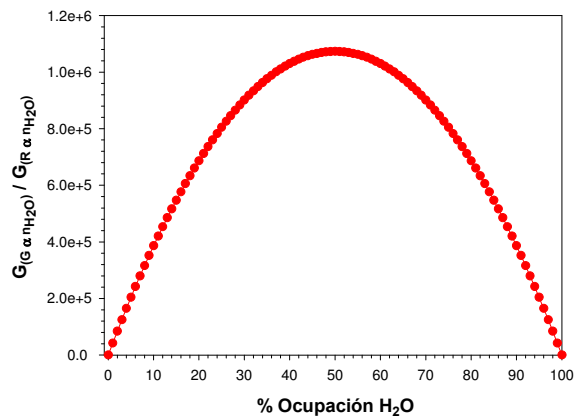


Gráfico 5-7: Relación de la conductividad de cada celda calculada por dos vías diferentes

Desde un punto de vista experimental, es sabido que agregar pequeñas cantidades de ácido al agua pura produce una gran variación en la conductancia de la solución dada la gran movilidad del ión hidrógeno. Del mismo modo, el agregado de una pequeña cantidad de agua a una solución medianamente concentrada de ácido no altera mucho su conductividad. Por otro lado, desde un punto de vista fisicoquímico, la ley de migración independiente de Kohlrausch⁶⁷ establece que la conductividad molar límite puede expresarse como la suma de las contribuciones procedentes de sus iones. Extendiendo esta ley a una mezcla de analitos, mientras que la interacción entre los analitos sea nula (estrictamente, a dilución infinita) y sin que ocurra una reacción química, la conductividad del sistema será la suma de las contribuciones individuales.

Como muestran los gráficos anteriores, ambas ecuaciones predicen valores idénticos de conductancia sólo cuando la celda esta completamente llena con una u otra especie. Sin embargo estas ecuaciones predicen un comportamiento radicalmente distinto (variable hasta en 6 órdenes de magnitud) para la variación de la conductancia en función del grado de ocupación de la caja por moléculas del dieléctrico. Puede verse que utilizando la Ecuación 5-10, la conductancia de la celda es mucho mas sensible a la aparición de moléculas de dieléctrico en ella, ya que la conductancia cae prácticamente a cero para valores muy bajos de ocupación. Considerando estas observaciones y las consideraciones experimentales descriptas en el párrafo anterior, se concluye que la Ecuación 5-12 provee la mejor aproximación para el cálculo de la conductancia de una unidad de fluido.

Resultados preliminares

Otra prueba de consistencia que se realizó fue una simulación considerando que la conductividad específica de lo que se inyecta es igual a la del *carrier*. Para este caso particular, los 4 detectores virtuales brindaron la misma respuesta, coincidente con la experimental: una línea constante de conductividad igual a la conductividad del *carrier* con las puntas de platino separadas a una distancia $\text{largo}_r + \text{largo}_l$.

Luego, se evaluó la respuesta considerando a la conductividad específica del inyectado igual a la del H_2O . El Gráfico 5-8 muestra los perfiles de respuesta obtenidos para cada uno de los detectores, mientras que el gráfico interno muestra el pico obtenido mediante la detección virtual puntual.

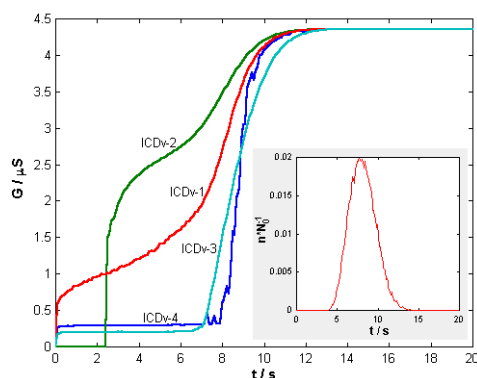


Gráfico 5-8: Respuesta de los detectores virtuales

Como puede observarse, sólo los detectores ICDv-1 y ICDv-2 brindan un cambio en la conductividad del sistema aún cuando todas las moléculas simuladas permanecen dentro del mismo. Entre estos dos detectores, el ICDv-2 muestra un perfil virtualmente idéntico al de las curvas ICM, mientras que el ICDv-1 presenta un incremento casi inmediato de la conductancia después de la inyección, lo que no se observa experimentalmente.

En cuanto a los otros dos detectores (ICDv-3 e ICDv-4), si bien no hay coincidencia estricta entre los perfiles, su comportamiento es muy similar: en ninguno de los dos existe un cambio importante en la conductancia del sistema hasta después de alcanzado el tiempo del máximo del pico en la detección puntual.

El cambio inmediato observado en G después de la inyección para los detectores ICDv-1, -3 y -4 puede estar provocado por algún tipo de “artefacto” de la simulación (entiéndase por artefacto a un efecto generado por el “modo” de realizar la simulación). De ser así, los orígenes de este artefacto deben estar relacionados con el tamaño del paso difusional

asignado a cada molécula, ya que es el único tipo de movimiento que asume el método en el plano XY. Es por ello que se recalcularon los perfiles sin tener en cuenta el último anillo exterior (Gráfico 5-9) y los dos últimos anillos exteriores del tubo (Gráfico 5-10).

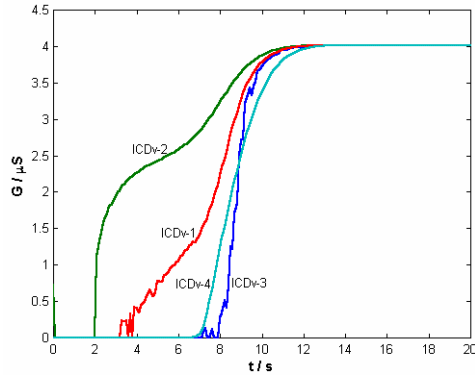


Gráfico 5-9: Ídem Gráfico 5-8, menos 1 anillo externo

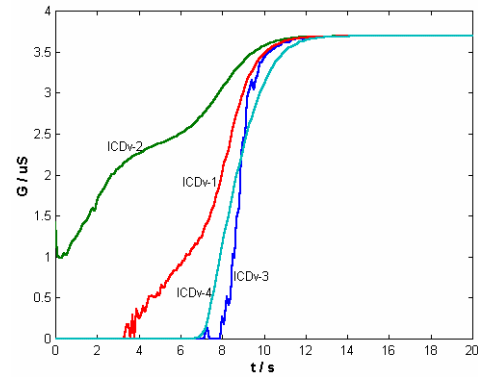


Gráfico 5-10: Ídem Gráfico 5-8, menos 2 anillos externos

Se puede observar que la conductancia final que se obtiene depende del número de anillos considerados, ya que depende del área ocupada por el fluido. Sin embargo, como en esta instancia se está analizando la forma del perfil y no la bondad de la predicción, el valor de la señal no tiene un peso relevante. Aún más, de estos gráficos pueden extraerse conclusiones interesantes.

En primera instancia se hará referencia al ICDv-2, ya que es el detector que produce un perfil muy similar al experimental. Como se ve, efectivamente la primera parte de la curva ICM se debe a las moléculas más cercanas a la pared (contacto muestra / pared). Al quitar el peso de los anillos cercanos a la pared, puede verse cómo esta porción prácticamente desaparece. El resto de la curva se asigna primordialmente al resto del “bolo” de muestra y no a lo que está cercano a la pared. De hecho, al aumentar el número de anillos exteriores no tenidos en cuenta (gráficos no mostrados), se afecta sólo a la primera sección del perfil.

Los detectores ICDv-3 e ICDv-4 miran al sistema de forma similar: ambos ven a los elementos de fluido alineados con las líneas de campo eléctrico paralelas al eje longitudinal. El primero tiene en cuenta el orden de los segmentos, puesto que considera que las resistencias en serie de cada celda individual están en una misma línea. La resistencia total de la línea de campo estará limitada por la resistencia más grande en esa línea de campo. El segundo, en cambio, proyecta todas las moléculas en una misma línea de campo y luego calcula la resistencia en esa línea de campo como la relación entre el número de moléculas proyectadas y el número inicial de moléculas en esa línea de campo. Un hecho importante que revela la simulación es que no existe una variación significativa de la cantidad de

moléculas en una misma línea de campo como se había propuesto, sino que este número tiende a ser más o menos constante. De esta forma, el ICDv-4 predice una conductancia baja hasta que empiezan a salir moléculas del reactor.

El resultado final es muy similar para ambos detectores: la conductancia simulada es muy dependiente de los elementos de fluido con alta resistividad presentes en una misma coordenada radial. Sin embargo las causas de esta dependencia no son las mismas: en el ICDv-3 se debe a la resistencia de las celdas individuales, mientras que en el ICDv-4 se debe a que la suma de moléculas en una misma línea de campo se mantiene aproximadamente constante. En ambos casos, sólo se empieza a observar un aumento de la conductancia cuando las moléculas comienzan a abandonar el reactor

Comparando ahora los modelos de la detección a través del ICDv-2 y ICDv-1, puede verse que hay cierta similitud entre los detectores, aunque el primero parece obtener resultados más aproximados a los experimentales. El ICDv-1 es muy sensible a los artefactos producidos por el contacto con la pared, como surge de la comparación entre el Gráfico 5-8 y el Gráfico 5-9. Sin embargo, los dos detectores muestran que la conductividad global es sensible a la sucesión en serie de la conductividades de cada rodaja más que a la conductividad en líneas de campo individuales. En otras palabras, es como si todo el tubo fuese una única línea de campo que va atravesando diferentes rodajas y es la conductividad promedio de cada rodaja la que afecta a la conductividad global. Cabe señalar que se refiere a un promedio de la conductividad dentro de una rodaja, ya que éste es el cálculo que se realiza en ICDv-2, a diferencia del ICDv-1 (este último es sensible al elemento de mayor conductividad dentro de una rodaja, puesto que considera que las resistencias dentro de una rodaja están en paralelo).

Perfeccionando el algoritmo de transporte

Como se consideró que los “artefactos” mostrados podían deberse a problemas en el algoritmo, se procedió a analizar en profundidad diversos aspectos teóricos en los que éste se basa. Entre estos aspectos cabe mencionar: el avance difusivo, el número de anillos y moléculas iniciales, el intervalo de tiempo de simulación, el cálculo del avance difusivo y la interacción con la pared.

Si se analiza con el avance difusivo y los factores que lo influyen (longitud del salto molecular medio, distribución de los saltos e intervalo de tiempo de simulación) discutidos

en el Capítulo 2, puede concluirse que el algoritmo utilizado hasta este punto presenta ciertas falencias. Como la forma en que se realiza el avance difusional influye en gran medida en los perfiles puntuales¹⁴⁴, es importante constatar si un cambio en la manera en que se lo simula produce alguna variación en el comportamiento de los cuatro detectores virtuales.

Otros aspectos a analizar están relacionados con la simulación del avance convectivo, esto es, la necesidad de agregar efectos compensatorios por la posible interacción con la pared (*v.g.*, choques), los que pueden afectar también al perfil de los picos puntuales simulados. Los aspectos a analizar serán a su vez dependientes de cómo se realiza el avance difusivo, como se describirá a continuación.

El tamaño del salto molecular influye en el valor que se calcula para el avance convectivo y en las aproximaciones que se realizan en las paredes del tubo. Cuanto más infinitesimal es el valor del salto, menor será la diferencia de la velocidad convectiva de la molécula en posición “antes” y “después” del salto y menor será también la proporción de moléculas que puedan interaccionar con la pared. Como se describió en el Capítulo 2, la magnitud de este salto depende del coeficiente de difusión y del intervalo de tiempo de simulación ($\Delta l = \sqrt{2 \cdot D_m \cdot t}$, del orden de 0.002 cm para $D_m = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ y $t = 0.1\text{s}$). De estos dos parámetros, solamente el segundo es modificable, ya que el primero depende de la sustancia considerada. Sin embargo, no se puede disminuir el intervalo de simulación tanto como se quiera puesto que se incrementará proporcionalmente el tiempo total de simulación.

En el trabajo de Wentzell *et al.* se realiza un análisis interesante de algunos de estos factores. Al disminuir el intervalo de tiempo de simulación de 1 s a 0.01 s, el pico obtenido tiende a angostarse y a elevarse significativamente, tendiendo a un perfil límite o “umbral”. Los autores encuentran también que, si mantienen el intervalo de tiempo alto (1 s), la incorporación de efectos de rebote en la pared y la incorporación de cálculos que promedian el avance convectivo antes y después del salto, tienden a producir el mismo perfil que se obtiene disminuyendo el tiempo de simulación. Sin embargo, para realzar la influencia de estos factores, además de utilizar un intervalo de tiempo de simulación alto, aumentan exageradamente el valor de coeficiente de difusión (a $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$), lo que impide concluir fehacientemente si estas incorporaciones son necesarias en condiciones normales. Nótese que indirectamente se aumenta de modo artificial la cantidad de eventos en los que puede haber una interacción con la pared y que obliguen a realizar alguna

aproximación. Como conclusión general, los autores recomiendan disminuir el lapso de tiempo antes que incluir compensaciones en la velocidad media y efectos de pared, ya que estos son más difíciles de prever al cambiar, por ejemplo, las condiciones de flujo del sistema. Una peculiaridad del trabajo es que, si bien los autores demuestran que las condiciones de la simulación no están próximas a las condiciones en las que encuentran el perfil umbral, comparan los resultados obtenidos con datos experimentales y teóricos.

En base a estas observaciones se consideró necesario analizar el efecto producido sobre los distintos detectores cuando se tienen en cuenta los siguientes factores: la reducción del tiempo de iteración empleado hasta ahora (0.1s) a 0.01 s, efecto de la distribución de los saltos moleculares y efecto de incluir compensaciones para aquellas moléculas en que la nueva posición radial calculada se encuentra más allá de las dimensiones del tubo. En cuanto al avance convectivo, considerando que la dimensión del salto difusional es pequeño y teniendo en cuenta las dimensiones del tubo, se consideró conveniente utilizar directamente el promedio de la velocidades antes y después del salto. Esta aproximación es sencilla de instrumentar, no demanda demasiado tiempo de cálculo y resulta más apropiada que el cálculo del avance considerando sólo la posición antes o después de realizar el avance difusivo.

Otro parámetro importante a la hora de calcular la conductividad es el número de partículas totales que una celda puede contener, así como la distribución de los anillos dentro del tubo. Se procedió entonces a evaluarlos en relación con la respuesta simulada.

Efecto del número de anillos y del número inicial de partículas

En base a esta última observación, se analizó si la forma de “resumir” la información de la simulación podía estar afectando los perfiles calculados. Como se dijo al principio del Capítulo, se considera al tubo dividido en anillos concéntricos, equiespaciados radialmente y, por lo tanto, el área de los mismos no es constante. Inicialmente, la cantidad de moléculas en cada anillo es diferente, disminuyendo monótonamente desde la pared del tubo hasta el centro para mantener constante la concentración. Esto trae aparejado que para los anillos de menor radio la cantidad de moléculas es muy pequeña, incrementando el ruido estocástico. Además, en el caso del último anillo, se verán afectadas las observaciones de los efectos de interacción con la pared. Por esta causa, se analizó el efecto de dividir al tubo en anillos de área constante en lugar de equiespaciados. Así, el límite superior radial para el anillo i puede calcularse como:

$$r_i^2 = \frac{a^2}{\text{anillos}_{\text{totales}}} \cdot \text{anillo}_i$$

Ecuación 5-13

De esta forma cada anillo tiene una superficie igual a $\pi \cdot a^2 / \text{anillos}_{\text{totales}}$. En cuanto al número máximo de partículas en cada anillo (que como se dijo depende de la posición radial), se simularán los perfiles considerando que $n_{\text{max}}(r)$ es igual al menor número de partículas que el algoritmo de inyección genera a lo largo de las celdas localizadas en el *loop* en la misma posición radial, o bien que, $n_{\text{max}}(r)$ es igual al número promedio que este algoritmo genera. Aunque estas experiencias fueron realizadas con posterioridad al análisis de los otros parámetros del algoritmo, se considera que es mejor presentarlas aquí para ver su influencia sobre los perfiles simulados.

El Gráfico 5-11 muestra el efecto de cambiar el número de anillos y en la respuesta de los detectores virtuales. No se grafica el perfil FIA convencional, puesto que, como era esperable, los perfiles obtenidos son idénticos (su obtención es independiente de la reducción de las coordenadas moleculares en anillos y segmentos). En todos los casos no se detectaron diferencias significativas en los perfiles simulados del ICDv-2, ya que éste mira la cantidad total de moléculas en cada segmento sin importar la posición radial en que se encuentren.

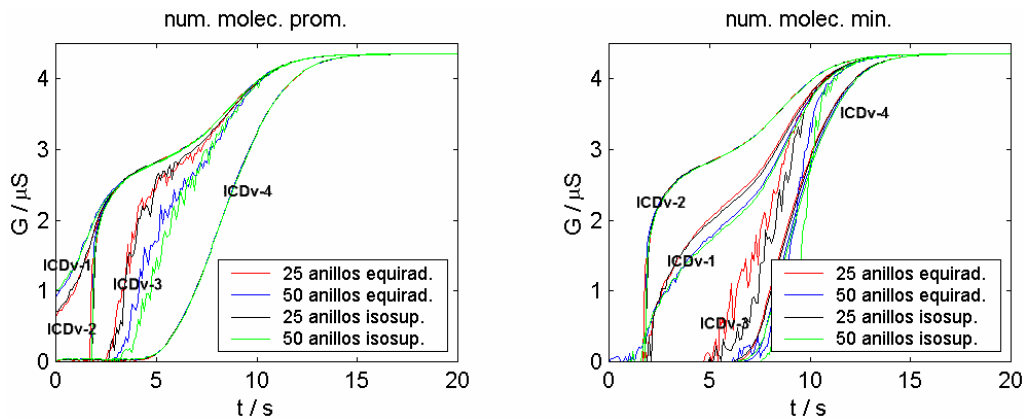


Gráfico 5-11: Efecto del número de anillos y de su distribución en la respuesta de los detectores virtuales

El efecto del valor asignado al número de moléculas totales que pueda haber en una celda ($n_{\text{max}}(r)$) se tratará a la brevedad. Este valor no afectará a los perfiles de los detectores ICDv-2 e ICDv-4, ya que tienen en cuenta la totalidad de las moléculas en cada posición radial, la que es relativamente constante. Sin embargo, sí se encontraron diferencias significativas para el caso del ICDv-1 y del ICDv-3. Estas diferencias son más

dependientes del número de anillos por segmento que de la manera de dividirlos: equiespaciados radialmente o de idéntica superficie.

Las diferencias significativas encontradas en el cambio del número de anillos podrían atribuirse a que este parámetro está afectando al cálculo de la conductancia. Una de las posibles causas puede estar relacionada con la forma en que se cuentan las moléculas en el cálculo de la conductancia de la celda, mientras que la otra podría atribuirse a que el número de partículas por caja no es constante al cambiar el número de anillos. Se analizará entonces la influencia del número de anillos sobre estos puntos.

La simulación de la inyección mostrada al principio de este capítulo generó una inyección homogénea radialmente, pero, en el sentido longitudinal, si bien la distribución es uniforme y aleatoria, no brindó valores constantes para cada segmento. El Gráfico 5-12 muestra, para 40000 moléculas, la densidad de partículas que hay en los segmentos en una misma posición con dos tipos de inyección diferentes. Para la inyección utilizada hasta ahora (denominada “inyección cuasi random”) puede verse que existe una variabilidad importante de la densidad, la que depende del número de anillos seleccionados y de la forma en que se realiza la división: equiespaciados o isosuperficiales. Para el caso de los anillos equiespaciados, se observa que la densidad de moléculas es casi nula en el centro del tubo, lo que se atribuye a que el área de estos anillos interiores es muy chica. Para mantener la densidad media de moléculas, el número de moléculas en estos anillos será, en promedio, menor que la unidad. La variabilidad del número inicial de moléculas por celda puede tener una gran influencia en la forma de calcular la conductividad de las celdas, como se verá en el próximo párrafo.

A la hora de computar la conductividad de una celda, debe calcularse cuál es el porcentaje de ocupación de dicha celda. Para ello, se debe elegir cuál es el valor de partículas totales ($N_T = n_{max}(r)$) que puede haber en una celda, el que puede ser, por ejemplo, el valor promedio inicial de moléculas por caja en un mismo anillo. Como se vio, si bien la distribución de moléculas en un mismo anillo a lo largo de los distintos segmentos es uniforme, ésta tiene una cierta dispersión, encontrándose celdas que inicialmente están más concentradas o diluidas que la media. Para que no se interrumpa el algoritmo que calcula la conductividad de cada celda, debe agregarse una condición que permita igualar la conductividad de la celda a la de una totalmente llena con agua, en el caso de que la cantidad de moléculas encontradas en dicha celda sea mayor que N_T . De esta forma, aún

para $t = 0$, en muchas celdas se calcula una conductividad que difiere de la del agua bidestilada, cuando debiera ser igual.

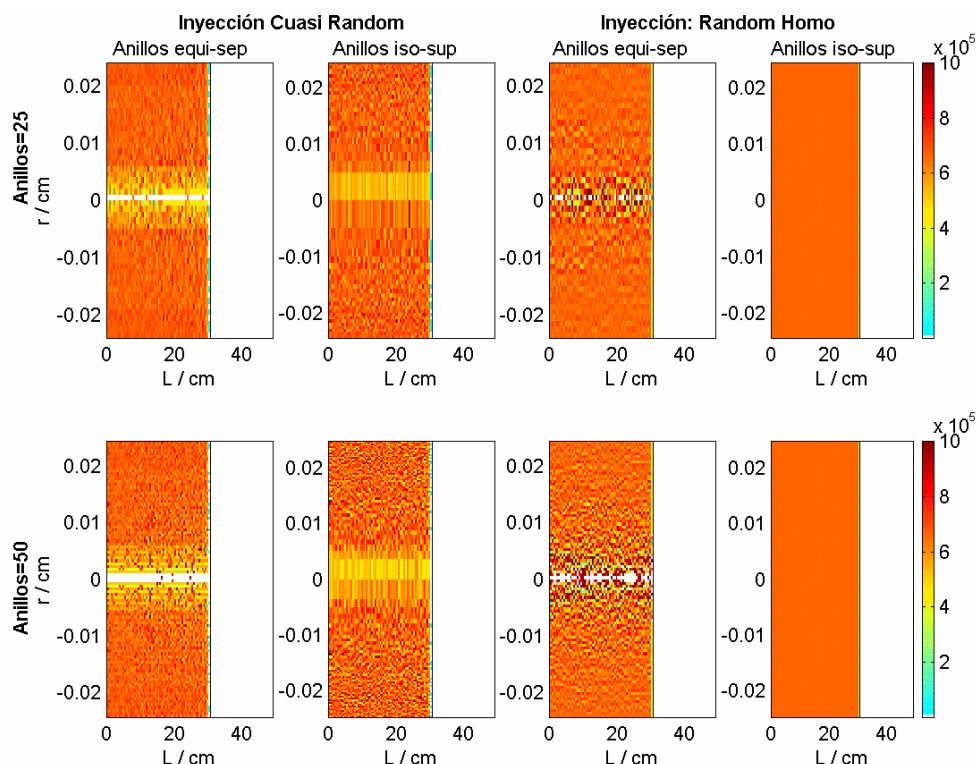
Para cumplir con este requisito se puede tomar como N_T al número mínimo de partículas que se encuentra en la celda del *loop* a lo largo de un mismo anillo, en lugar de un número promedio como se hizo hasta ahora. De esta manera, el resultado brindado por el algoritmo que computa la conductancia de cada celda cumpliría la condición recién descrita, con el inconveniente de que la mayoría de las celdas tendrían moléculas de “más”. Este exceso puede provocar que no se computen pérdidas de moléculas en una celda hasta que su número sea inferior a N_T . Luego, la dispersión es menor a la que “realmente” ocurre y las curvas simuladas tienden a estar mas cerca del eje x (Gráfico 5-11). Este efecto es mas importante cuanto mayor es el número de anillos, puesto que el número inicial de moléculas por caja disminuye y las diferencias se hacen más importantes (es más significativo una variabilidad de ± 2 moléculas en un promedio de 13 moléculas que en un promedio de 26). Se concluye que el número de moléculas a considerar debe ser el promedio y no el valor mínimo.

Para corregir este problema es necesario desarrollar un algoritmo de inyección que genere un número de moléculas en cada caja que cumpla con que la concentración de moléculas sea constante a lo largo de toda una posición radial (como se ha mostrado) y en cada celda individual. Se generó así un nuevo algoritmo de inyección (ver Apéndice 2) para cumplir con estos requisitos, cuyos resultados pueden observarse en la Gráfico 5-12 para la inyección denominada “Random Homo”. El nombre proviene de considerar que si bien las coordenadas dentro de una celda se eligen al azar, el algoritmo obliga a que haya un número constante de moléculas por caja.

Como puede verse en dicho Gráfico, el algoritmo brinda excelentes resultados para el caso en que se consideren anillos de igual superficie, pero para anillos equiespaciados, aunque se observan mejoras apreciables, la variabilidad es mayor comparada con el caso de anillos isosuperficiales. Esto se soluciona haciendo que la inyección coloque una sola molécula en cada segmento del anillo de menor radio y que calcule cuántas moléculas son necesarias en los otros anillos para que se mantenga constante la densidad molecular. Por supuesto que, cuando se cambia el número de anillos, se debe aumentar necesariamente el número total de moléculas, ya que, de lo contrario, aparecerán celdas con números fraccionarios. Por ejemplo, para 25 anillos se necesitan 650 moléculas por segmento, mientras que para 50

anillos se requieren 2500. Por este motivo, para evaluar la inyección incluyendo las mejoras aquí discutidas, se compararán sólo los siguientes casos:

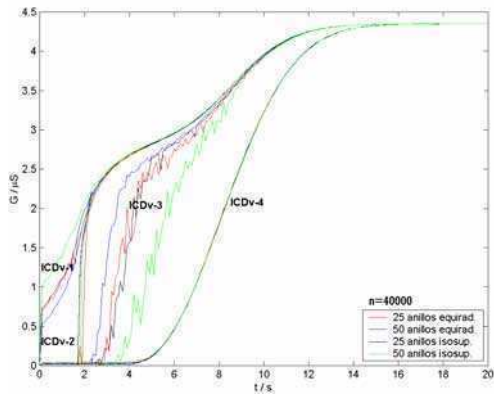
- cuando se divida al sistema en 25 anillos equiespaciados o en 25 o 50 isosuperficiales, se utilizarán 40000 y 80000 moléculas
- cuando se divida al sistema en 50 anillos equiespaciados se utilizarán siempre 153775 moléculas.



Densidad de moléculas (expresada en moléculas por cm^3) para dos algoritmos de simulación diferentes.
La escala de densidades se encuentra en escala de colores en la derecha de la figura

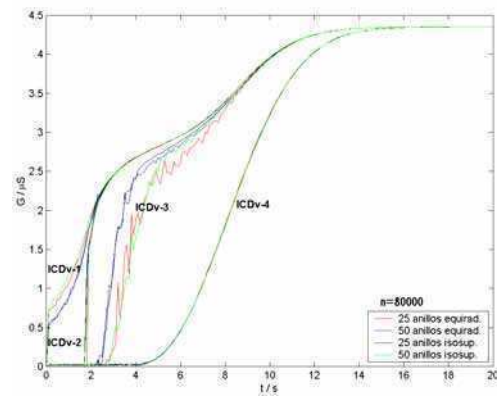
Gráfico 5-12: Homogeneidad en la simulación de la inyección

Los resultados obtenidos para 40000 y 80000 moléculas totales se muestran en el Gráfico 5-13 y en el Gráfico 5-14, respectivamente. Se puede concluir que el efecto de una inyección inhomogénea axial era el responsable de los artefactos observados. Puede verse que el número de anillos no influye en las respuestas de los detectores ICDv-4 y ICDv-2, pero sí en la respuesta de los detectores ICDv-1 y ICDv-3. Es de notar también el cambio rotundo del perfil de este último detector. Por otro lado, también es notorio que el perfil del detector ICDv-1 se hace casi idéntico al perfil del detector ICDv-2, salvo en la parte inicial de la curva.



Nota: para 50 anillos isosuperficiales $N = 153775$

Gráfico 5-13: Influencia del número de anillos y de su distribución en la respuesta de los detectores virtuales ($n_0 = 40000$)



Nota: para 50 anillos isosuperficiales $N = 153775$

Gráfico 5-14: Influencia del número de anillos y de su distribución en la respuesta de los detectores virtuales ($n_0 = 80000$)

En lo que hace a cómo los detectores virtuales miran el sistema, se pueden obtener algunas conclusiones. El ICDv-4 es sensible a la masa total de dieléctrico inyectado en el canal del *carrier* y su respuesta mide la salida de la muestra del sistema. Los demás detectores son sensibles a la redistribución de masa que sufre la muestra inyectada en su viaje por el reactor. Tanto el ICDv-1 como el ICDv-3 son sensibles también a la cantidad de moléculas inyectadas y a cómo se resume la información en anillos y segmentos, parámetros que no influyen en la respuesta de los otros dos detectores virtuales. El patrón de variación mostrado por los detectores ICDv-1 y ICDv-3 al modificar el número y la distribución de anillos y el número de moléculas totales, sugiere que ambos son muy sensibles (el ICDv-3 aún en mucho mayor grado) al peso que tiene una molécula en la conductividad de una celda. El efecto de estos parámetros sobre ICDv-1 sólo se ve en la primera sección. Además, al aumentar el número de partículas, el perfil del ICDv-3 tiende al del ICDv-2.

Si se analiza el peso que tiene cada celda en la conductancia de los detectores ICDv-1 y ICDv-3, se observan diferencias. Aunque la inyección sea homogénea, el avance difusivo-convectivo genera la existencia de celdas donde el número de moléculas se incrementa por encima del valor original, mientras que en otras baja significativamente. En el caso del ICDv-1, que tiene en cuenta la conductancia en paralelo de las distintas celdas en un mismo segmento, ocurre que dicho valor aumenta significativamente en ciertas celdas, lo que genera un aumento de la conductancia de todo el segmento y produce la subida abrupta en la conductancia total que muestran los gráficos anteriores. El efecto sobre ICDv-3 es inverso: al ser este detector sensible a resistencias en serie en una misma posición radial,

mientras que alguna celda mantenga el número de moléculas cercano al valor inicial, el valor a lo largo de ese segmento se mantendrá bajo. Este efecto se hace menos importante a medida que el pulso inyectado se dispersa, por lo que se obtiene para ICDv-1, por ejemplo, el mismo perfil que para ICDv-2.

El problema descrito es inherente al método de simulación y a la extrapolación de una escala microscópica a una escala macroscópica. Estrictamente hablando, el número de partículas en una celda nunca puede ser mayor que el valor inicial correspondiente a la posición radial de la misma. Sin embargo para celdas próximas a la pared, el avance convectivo es despreciable frente al difusivo, con lo cual una celda puede recibir más moléculas difusivamente de las que puede “disipar” convectivamente. De esta forma, el número de moléculas puede aumentar respecto de su valor inicial y de hecho es lo que se observa.

Como estos avances se calculan teniendo en cuenta números al azar, el promedio de varias simulaciones disminuye su efecto, pero aumenta el tiempo de cálculo. Otra forma de disminuir el peso de una molécula en la conductividad de una celda es encontrar el tamaño de celda apropiado. Por ejemplo, para las simulaciones mostradas hasta ahora, cada segmento mide 0.5 cm. Si se considera que cada segmento mide 1 cm (sumando para cada posición radial el número de moléculas en dos segmentos consecutivos), se produce un cambio significativo, tanto en ICDv-1 como en ICDv-3, sin afectar el perfil de los otros detectores, como se muestra en el Gráfico 5-15 (la flechas indican el corrimiento de las curvas cuando la longitud del segmento se varia de 0.5 a 2 cm).

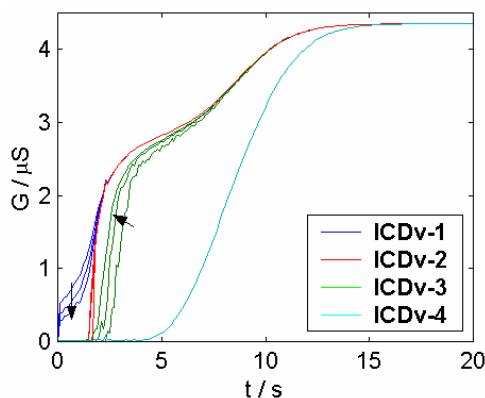


Gráfico 5-15: Efecto de promediar anillos y segmentos en los perfiles simulados

De este gráfico puede concluirse que el ICDv-2 parece ser el perfil medio al que tienden ICDv-3 e ICDv-1 a medida que el efecto de sobrepoblación de moléculas disminuye. El

efecto de promediar dos anillos contiguos en el mismo segmento (en lugar de dos segmentos contiguos) también fue ensayado, produciendo un resultado similar. Es por ello que se evaluará el efecto de los distintos parámetros sobre el detector ICDv-2 y se usará el ICDv-3 para visualizar efectos de las moléculas cercanas a la pared (esto no será observable desde el ICDv-2, ya que promedia todas las posiciones radiales dentro de un segmento).

Efecto del intervalo de tiempo de simulación

Si bien algunas de estas experiencias han sido realizadas con anterioridad a las presentadas hasta aquí, sus conclusiones siguen siendo válidas. El Gráfico 5-16 muestra el efecto producido sobre la respuesta de los detectores integrados y convencionales por la disminución del intervalo de tiempo de simulación (de 0.1 s a 0.01 s), tanto para un algoritmo que maximiza los efectos de pared (A) y como para el algoritmo de Betteridge *et al.*(B). En el caso de la detección puntual convencional, en lugar de graficar el número de moléculas contadas, se optó por graficar la concentración de las mismas en la celda en función del tiempo dividida por la concentración inicial.

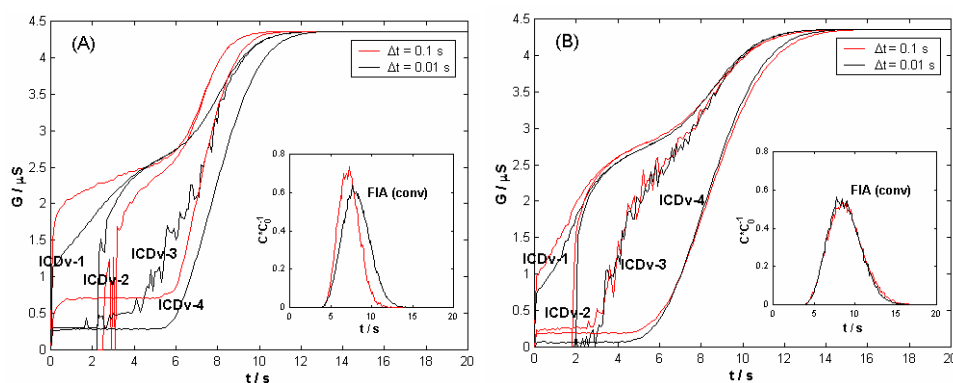


Gráfico 5-16: Efecto del intervalo de simulación en los perfiles ICM simulados

El gráfico muestra un efecto importante del intervalo de tiempo de simulación sobre los perfiles simulados, que es mayor cuando se maximizan los efectos de la pared (ver Gráfico 5-16A para cualquiera de los detectores y la respuesta del ICDv-1). En el caso de la detección puntual del Gráfico 5-16A-*inset*, es notorio que el efecto obtenido por la disminución del intervalo de tiempo no es aquel reportado por Wentzell *et al.* y difiere de lo observado en el Gráfico 5-16B. Se concluye que esta incorporación no simula correctamente la redistribución de masa dentro del conducto. Sin embargo, se puede ver que el cambio en el perfil convencional observado se correlaciona con los cambios observados en los detectores integrados: el menor ancho de pico a 0.1s condice con el

mayor salto obtenido en todos los detectores cuando el pulso simulado comienza a salir del sistema.

Por otro lado, según Wentzell *et al.*, al ir disminuyendo el intervalo de simulación, el pico obtenido va disminuyendo su ancho y aumentando su altura, tendiendo monótonamente a un perfil “límite”. Pero, como puede verse en el Gráfico 5-16B, el perfil puntual obtenido casi no difiere si el intervalo de tiempo de simulación se disminuye un orden. La tendencia encontrada por los autores puede deberse a que existen factores no tenidos en cuenta en las simulaciones y que se alteran al cambiar el tiempo de simulación. Entre estos factores cabe mencionar que: a) no es posible predecir el efecto de emplear la inyección no homogénea; b) en el análisis de la influencia del intervalo del tiempo no se utilizan efectos compensatorios en la velocidad de flujo (es decir, se calcula el avance convectivo teniendo en cuenta sólo la posición final de la molécula) y al aumentar el tiempo de simulación, aumenta el salto difusional y por ende la diferencia entre las velocidades lineales antes y después del salto; c) el mayor valor del coeficiente de difusión utilizado por los autores, incrementa el salto difusional marcando aún más el efecto de la pared y de la velocidad media. En las simulaciones que se presentan a continuación, el cálculo del avance convectivo se realizó promediando las velocidades lineales antes y después del salto difusional.

Es interesante ver que el tiempo de simulación no afecta al tiempo de aparición de la muestra, ni al tiempo en que el ICDv-2 predice que la muestra se despega de la pared, tanto en el caso (A) como en el (B). Sin embargo, se observa una gran influencia en los efectos de pared (ICDv-1) en la simulación y la importancia de estudiar su papel con mayor profundidad. Puede concluirse que los detectores simulados son sensibles al grado de compactación que tiene la muestra en su avance (menor pendiente en la relajación radial de los detectores integrados y mayor valor de máximo en el detector puntual).

De los gráficos anteriores se reafirma que conviene minimizar el intervalo de tiempo de simulación. Considerando la potencia de cálculo de las computadoras disponibles para este trabajo y los perfiles obtenidos hasta ahora, el valor 0.01 s se consideró apropiado y con el mismo se realizaron las simulaciones restantes.

Efecto del largo del salto molecular y de su distribución

Los perfiles mostrados hasta ahora corresponden al algoritmo utilizado originalmente por Betteridge *et al.* para simular el avance difusional. En dicho algoritmo, el avance difusional

otorgado a cada molécula se calcula al azar considerando una distribución uniforme de saltos (ver Capítulo 2). Se ha demostrado que esta suposición no condice con la teoría difusional desde el punto de vista fisicoquímico. Es por ello que se modificó el algoritmo teniendo en cuenta el perfil Gaussiano de la distribución de saltos.

En el caso de considerar una distribución uniforme de saltos moleculares, se analizó la influencia de suponer que las moléculas podían avanzar una distancia igual a una cierta fracción del salto molecular medio ($\Delta d = (2 \cdot \text{rand}() - 1) \cdot \sqrt{2 \cdot D_m \cdot t}$, donde $\text{rand}()$ es un número aleatorio uniforme variable entre 0 y 1) en cada eje de coordenadas en cualquiera de los dos sentidos, o bien, que el avance es el doble de este valor (Betteridge *et al.*). En el caso de considerar la distribución teórica de los saltos moleculares -cuyo perfil es Gaussiano- el valor del salto viene dado por: $\Delta d = \text{randn}(0, \sqrt{2 \cdot D_m \cdot t})$, donde $\text{randn}(\mu, s)$ es un número al azar con una distribución Gaussiana con valor medio $\mu=0$ y desviación estándar $s = \sqrt{2 \cdot D_m \cdot t}$ (ver Capítulo 2).

El Gráfico 5-17 muestra el efecto del salto molecular en los perfiles simulados para el ICDv-2 y para la detección puntual convencional (las respuestas para el ICDv-1 y ICDv-3 no se muestran porque se incorporaría información excesiva para una única figura). Puede verse que la aproximación realizada por Betteridge *et al.* es relativamente buena al asignar el factor de peso 2.

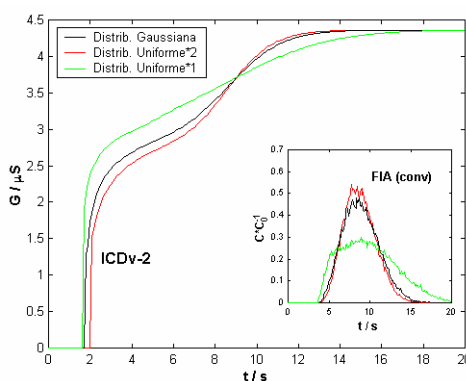


Gráfico 5-17: Efecto de la distribución de los saltos moleculares en los perfiles ICM simulados

Esta observación es justificable desde un punto de vista estadístico, ya que la inclusión del factor 2, hace que el 100% de los saltos generados en la distribución uniforme caigan entre ± 2 veces la desviación estándar de la distribución Gaussiana. Para cualquier distribución Gaussiana, el 95% de los números generados caen dentro de estos límites. En cambio, si no se considera el factor 2, el 100% de los números generados por la distribución uniforme

caerán dentro de ± 1 la desviación estándar de la distribución Gaussiana. En una distribución Gaussiana aproximadamente el 68% de los números generados caen entre estos límites y las discrepancias observadas serán mucho mayores.

El hecho de que el alto del pico sea mayor, se atribuye a que la distribución uniforme permite la ocurrencia de saltos más largos en un mayor número de eventos que la distribución Gaussiana. Como fue discutido en el Capítulo 3, un salto más largo es equivalente a un mayor movimiento radial que tiende a compactar el pulso inyectado.

Si se analizan los resultados publicados por Wentzell *et al.*, puede observarse que en la mayoría de los gráficos comparativos que los autores presentan, los perfiles experimentales son mas bajos que los perfiles simulados (hecho que coincide con lo observado en el Gráfico 5-17). Si bien existen otros efectos, como los mencionados en la sección anterior, y que la tendencia en los resultados de los autores no es absoluta, puede concluirse que la modificación de la distribución de saltos moleculares, perfecciona el algoritmo de *random walk*

Efecto del avance convectivo

Como se explicó en el Capítulo 2, para calcular el avance convectivo se debe tener en cuenta el perfil de velocidades que impera en el tubo y, por ende, la posición radial de las partículas. El problema de este punto reside en la elección de la posición radial, *v.g.*: la posición inicial, o la posición luego del salto. El algoritmo original de Betteridge *et al.* asigna el salto convectivo teniendo en cuenta sólo la posición final y, para las moléculas que chocan con la pared, un avance que corresponde a la mitad de lo que hubiese avanzado si se hubiese quedado en la posición original. Otra opción, quizás más conservadora, es la que se ha utilizado para generar los perfiles hasta ahora: la posición radial para calcular el avance convectivo se asigna como un promedio de las posiciones radiales antes y después del salto difusional.

Sin embargo, para una molécula cercana a la pared que puede viajar hacia ella y volver a su posición original, implicaría no considerar su paso por una zona de mucho menor flujo. Para una molécula que cruza el eje central del tubo, implica dejar de lado que atravesó la zona de mayor velocidad lineal.

Considerar el promedio de las velocidades o asignar la mitad del avance correspondiente a la moléculas que alcanzan la pared, son factores estadísticos medios (en promedio podría

esperarse que esto suceda). Pero, para ser más estricto, debería integrarse el avance convectivo en toda la trayectoria de la molécula desde la posición (x_1, y_1) hasta la posición (x_2, y_2) . Para el caso de una molécula que choca con la pared, la integral sobre la trayectoria se debe realizar desde la posición inicial hasta la pared y luego desde la pared hasta la posición final, tal como se indica la Ecuación 5-14.

$$\Delta f_z = \int_{t_1}^{t_2} u(r(t)) \cdot dt$$

Ecuación 5-14

Suponiendo flujo laminar parabólico y una trayectoria en línea recta entre las posiciones radial inicial y radial final de la molécula en el intervalo de tiempo de simulación (Δt), la Ecuación 5-14 tiene resolución analítica:

$$\Delta f_z = \int_0^{\Delta t} u_{\max} \cdot \left[1 - \frac{\left(x_1 + \frac{\Delta d_x}{\Delta t} \cdot t \right)^2 + \left(m \cdot \left(x_1 + \frac{\Delta d_x}{\Delta t} \cdot t \right) + b \right)^2}{a^2} \right] \cdot dt$$

$$m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}; b = y_1 - m \cdot x_1; \Delta d_x = x_2 - x_1$$

Ecuación 5-15

Otra aproximación es calcular la velocidad media entre ambas posiciones. Wentzell *et al.* presentan una expresión para el cálculo de la velocidad media para una trayectoria lineal entre dos puntos localizados en un plano perpendicular a un tubo, donde impera un perfil de velocidades laminar y simétrico. Las ecuaciones que brindan estos autores coinciden con la resolución de la integral anterior, por lo que se supone que el nombre utilizado “velocidad media” es erróneo, o al menos presta a la confusión con la “velocidad media” calculada como el promedio entre la velocidad de la posición inicial y de la final. Las resoluciones de estas ecuaciones indican que el incremento convectivo puede calcularse como:

$$\Delta f_z = \frac{u_{\max} \cdot \Delta t}{a^2} \cdot \left[(a^2 - b^2) - b \cdot m \cdot \frac{x_2^2 - x_1^2}{x_2 - x_1} - \frac{(1 + m^2)}{3} \cdot \frac{x_2^3 - x_1^3}{x_2 - x_1} \right]$$

Ecuación 5-16

Esta ecuación no es válida cuando el salto molecular en el eje x es nulo, lo que puede ocurrir varias veces, ya que la distribución de saltos moleculares tiene un máximo en cero (Figura 5-11). Para ello se debe integrar la Ecuación 5-14 teniendo en cuenta que $r(t)$ puede escribirse como $r(t) = \sqrt{(x_1)^2 + \left(y_1 + \frac{\Delta d_y}{t_2 - t_1} \cdot t\right)^2}$. Para este caso particular, la resolución de la ecuación es:

$$\Delta f_z = \frac{u_{\max} \cdot \Delta t}{a^2} \cdot \left[a^2 - \frac{\Delta d_y^2}{3} - x_1^2 - y_1^2 - y_1 \cdot \Delta d_y \right]$$

Ecuación 5-17

Se supone que el cálculo del avance convectivo a través de la integral a lo largo de la trayectoria es más riguroso que el uso de promedios. Así, con el fin de analizar las diferencias entre las distintas formas de calcular el avance convectivo, se compararon los otros métodos tomando a este último como *referee*. Se calcularon entonces, las diferencias en el cálculo del avance convectivo empleado por este método ($n_0 = 39000$ moléculas), el obtenido en el caso de considerar sólo la posición final (Gráfico 5-18) y aquél del promedio entre la posición inicial y final (Gráfico 5-19). Tanto el eje x como el eje y se dividieron en 75 segmentos, formando así una grilla. Cada celda de la grilla está identificada por un valor de avance convectivo calculado mediante la integral de la trayectoria (eje x) y por la diferencia encontrada en el cálculo (con respecto a este valor) mediante los otros métodos (eje y). Se gráfica así en cada celda y en escala de colores, el número de moléculas que difieren del valor que está representado en la celda. Una concordancia total entre un método y otro daría una línea roja a lo largo del eje x , de un ancho vertical igual al ancho de una celda, con un valor de y igual a cero.

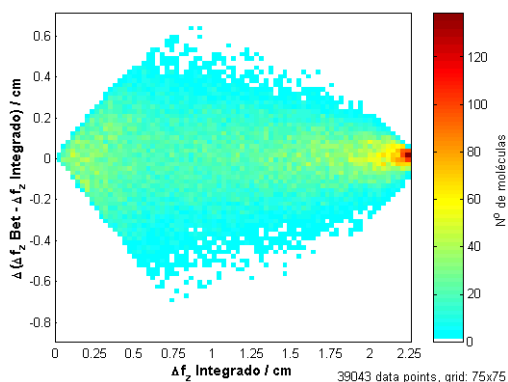


Gráfico 5-18: Diferencias en cálculo del avance convectivo 1

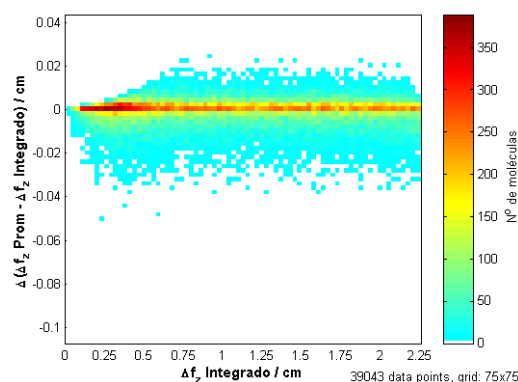


Gráfico 5-19: Diferencias en cálculo del avance convectivo 2

En estos gráficos puede verse que la aproximación original de Betteridge *et al.* predice, la mayoría de las veces, valores significativamente diferentes a los calculados con la aproximación más rigurosa. Para saltos convectivos chicos (menores que 0.7 cm, correspondientes a moléculas cercanas a la pared) la variación es uniforme entre el +/- 100% del valor calculado mediante la integral. Para valores mayores esta dispersión disminuye gradualmente hasta predecir valores comprendidos entre el +/-10%. Cuando se realiza el cálculo promediando las posiciones radiales antes y después del salto difusional, las diferencias son por lo menos un orden menor. Para el 94% de los avances calculados los valores no difieren en más de 0.02 cm. En cuanto al sesgo, el promedio predice valores levemente menores, siendo esta tendencia más importante para avances convectivos bajos (hasta -10% del valor predicho por la integral). Estos hechos sugieren que el promedio parece brindar una aproximación muy buena, pero hay que observar el efecto que produce sobre los perfiles simulados, ya que las mayores divergencias aparecen para las moléculas cercanas a la pared en ambos casos.

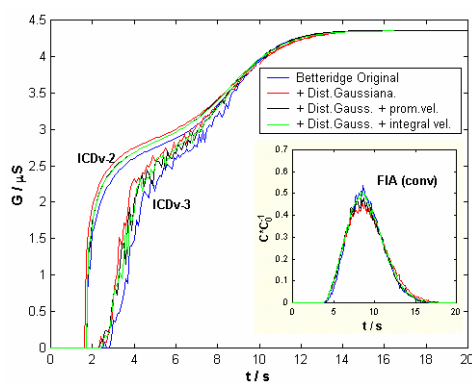


Gráfico 5-20: Efecto del cálculo del avance convectivo

El Gráfico 5-20 muestra cómo afecta el modo de cálculo del avance convectivo a los perfiles simulados. Puede verse que existen diferencias significativas en la respuesta de los detectores integrados cuando el avance se calcula con la aproximación de Betteridge *et al.* (aunque se modifique la distribución de saltos moleculares) pero no existen diferencias significativas si el cálculo utiliza la integral de la trayectoria o el promedio del avance convectivo entre las posiciones inicial y final. Conviene utilizar este último algoritmo, ya que requiere el menor tiempo de cálculo. La misma observación es válida para el perfil puntual, si bien las diferencias son menos notorias si se tiene en cuenta la varianza de la señal. Es de rescatar el hecho de que las diferencias marcadas en los perfiles integrados son desdibujadas en la detección puntual, lo que muestra nuevamente que el ICM es más apropiado para el estudio de la redistribución de masa que los perfiles puntuales.

Efecto de la interacción con la pared

El efecto de la interacción con la pared es importante y modifica sensiblemente el perfil de las respuestas simuladas de los detectores conductimétricos integrados y de los detectores puntuales. El problema parece residir en la imposibilidad de clasificar el tipo de choque que realizan las moléculas contra la pared, según la física clásica: totalmente plástico, elástico, o un intermedio entre estos dos. Un choque completamente plástico es improbable, ya que supone que la molécula queda pegada a la pared del tubo.

La aproximación que realizan Betteridge *et al.* no considera el tipo de interacción física que puede haber entre la molécula y la pared y afirma simplemente que a una molécula se le asigna un salto difusional en el plano perpendicular a la dirección de flujo sí y sólo sí, ésta permanece dentro de las dimensiones del tubo luego del salto. La falencia reside en que una molécula no “sabe” *a priori* (de hecho las moléculas nunca saben nada) si va a chocar contra la pared o no. Si bien el problema de choques se minimiza al usar un tiempo de simulación corto (se reducen drásticamente las interacciones), existe una cierta fracción de moléculas que siguen chocando con la pared y obligan a considerar este tópico.

El choque de una molécula contra una superficie que no tiene interacción ni física ni química con ella podría tener características elásticas, aunque es imposible definir la eficiencia del mismo y la morfología de la superficie de choque. Se supondrá que el choque es completamente elástico y que las paredes del tubo son perfectamente lisas, aún en dimensiones microscópicas. Esto significa, por ejemplo en una coordenada dada, que para

el caso en que el salto molecular exceda las dimensiones del tubo se le asignará un retroceso en sentido contrario al que se dirigía e igual al remanente del salto original.

La Figura 5-11 muestra distintas aproximaciones para las funciones de distribución de saltos moleculares de una molécula que se encuentra cercana a la pared. En azul, se muestra cuál es la distribución de saltos, tanto si se la considera la Gaussiana (gráficos de la izquierda de la figura) como si se la considera uniforme (gráficos a la derecha). En verde, se muestra la aproximación propuesta por Betteridge *et al.* y en rosa la desarrollada en este trabajo.

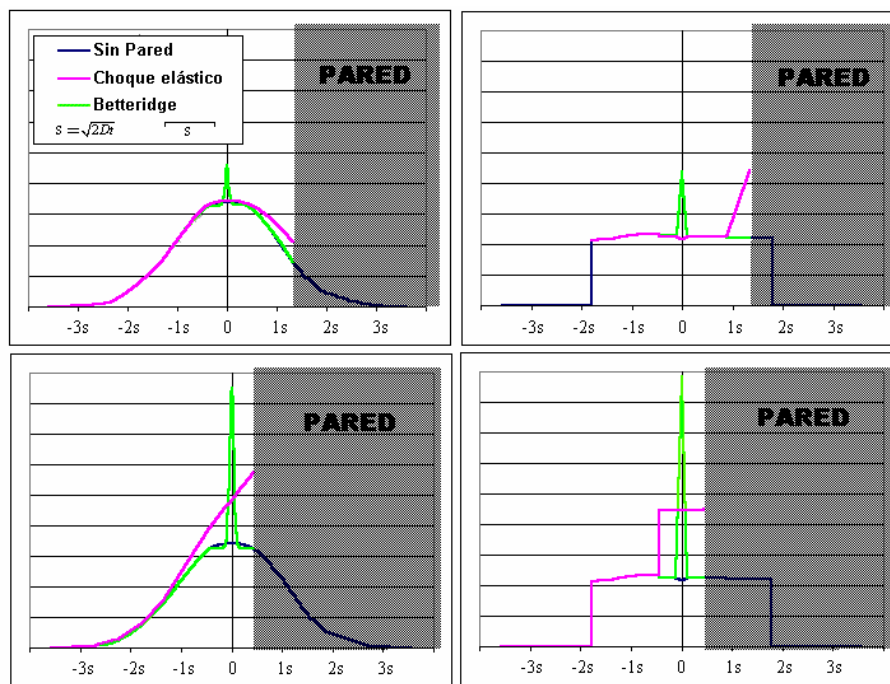


Figura 5-11: Cambio en la distribución de saltos moleculares para moléculas cercanas a la pared

Como puede verse, la aproximación utilizada por Betteridge *et al.* genera distribuciones de saltos discontinuas, ya que, si bien el carácter de líneas de los gráficos pareciera mostrar la existencia de un pico con un máximo en la posición inicial de la molécula, en realidad es sólo un punto que cae abruptamente hacia ambos lados del valor predicho por la distribución original. La modificación propuesta aquí asume que la interacción con la pared no puede influenciar la distribución de los saltos moleculares sólo en un punto. El grado de alteración de la distribución aparecerá sobre todo el perfil y dependerá de la distancia entre la posición original de la molécula y la pared (observar diferencias en los gráficos de la línea superior e inferior de la Figura 5-11). Aunque los motivos antedichos sugieren que esta suposición describe mejor a la realidad que la propuesta de Betteridge *et*

al., no es posible afirmar que la describa perfectamente, puesto que el choque elástico puede no ser completamente eficiente y la pared puede ser rugosa.

El Gráfico 5-21 presenta (para la mismas variables operacionales utilizadas hasta ahora y considerando avance convectivo promedio) los perfiles simulados con los distintos detectores a saber: utilizando el algoritmo original de avance difusional de Betteridge (en color rojo), cambiando la distribución uniforme de saltos por una Gaussiana pero manteniendo la condición de pared de Betteridge *et al.* (en negro) y agregando a esta última la posibilidad de rebote explicada en el párrafo anterior (en verde). En primera instancia puede observarse una mayor influencia de la distribución de saltos (respecto del efecto pared) tanto para la detección puntual como para los detectores ICDv-2 y ICDv-3. Existen también diferencias, aunque mas pequeñas, en los perfiles convencionales

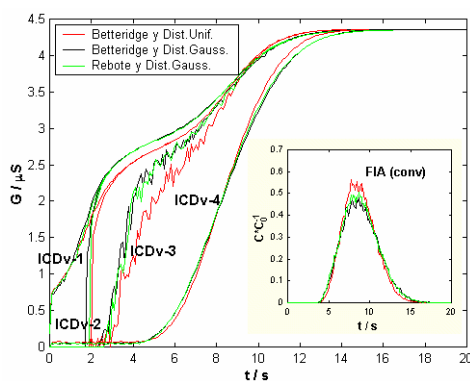


Gráfico 5-21: Influencia de la incorporación de rebote en la pared

Las suposiciones realizadas hasta el momento se basan en un salto molecular en coordenadas cartesianas. Es posible modificar el algoritmo y generar el avance en coordenadas radiales, para lo que se debe pensar cómo es la distribución de saltos en dichas coordenadas. Cabe aclarar que no existe ninguna fuerza física que imponga a las partículas avanzar solamente en la coordenada radial hacia el centro del tubo. De esta forma, el avance difusivo tendrá igual probabilidad de ocurrir en cualquier ángulo, o lo que es lo mismo, existirá una distribución uniforme de ángulos en los que se produzca el salto molecular. El módulo del avance se puede calcular analizando las coordenadas cartesianas, obteniéndose que, en la coordenada radial el salto molecular está dado por $\Delta r = \sqrt{\Delta d_x^2 + \Delta d_y^2}$ ya que los saltos moleculares en x y en y tienen distribución Gaussiana y la distribución de los saltos moleculares en coordenadas radiales es una campana Gaussiana simétrica revolucionada en 3D. Esta forma de realizar el avance molecular es análoga a la discutida para cualquier molécula que no interacciona con la pared.

Para aquellas moléculas que sí interaccionan con la pared, la diferencia con el algoritmo anterior aparece en la forma de colisión molécula / pared. La Figura 5-12, muestra una sección transversal de un tubo (de radio 0.025 cm) donde se graficaron esquemáticamente los rebotes posibles cuando a una partícula con coordenadas iniciales x_1, y_1 , se le asigna un salto que le otorgaría una posición final x_2', y_2' fuera de las dimensiones del tubo (el salto mostrado es exageradamente mayor a los saltos moleculares calculados pero dota de claridad a la descripción).

En el caso del tipo de rebote sugerido inicialmente se debía respetar la independencia entre el avance difusivo en la coordenada x con respecto a la coordenada y , lo que en otras palabras significa que en el choque no había un traspaso de energía cinética de una coordenada a otra, rebotando la molécula en el mismo sentido de la trayectoria original (punto x_2, y_2 (1), Figura 5-12). En estas condiciones de contorno, cuando una molécula choca con la pared no importa el ángulo con que lo haga, ya que se supone a la pared normal al avance difusional. En cambio, si el avance es radial no es necesario hacer esta suposición y se puede asumir que cuando una molécula choca con la pared puede rebotar considerándose el ángulo que forma la trayectoria con la normal a la pared (suponiendo pared microscópicamente lisa, plana y sin interacción con la sustancia). Teniendo en cuenta este ángulo, puede calcularse la posición final de la partícula (punto x_2, y_2 (2)), Figura 5-12). El algoritmo para realizar estos cálculos se encuentra en el Apéndice 2.

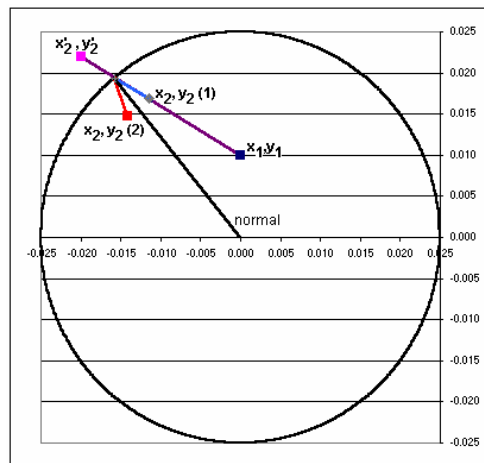


Figura 5-12: Diferentes tipos de rebote sobre la pared

Los siguientes gráficos comparan el efecto de los distintos rebotes sobre las respuestas simuladas, cuando el avance convectivo se realiza como un promedio de las posiciones radiales antes y después del salto difusional (Gráfico 5-22) y cuando se calcula como la integral en toda la trayectoria (Gráfico 5-23).

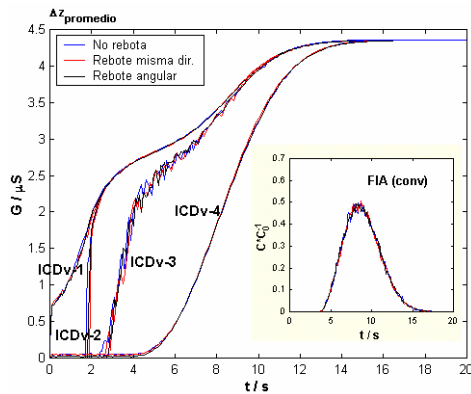


Gráfico 5-22: Efecto de la incorporación de rebote y cálculo promedio del avance convectivo

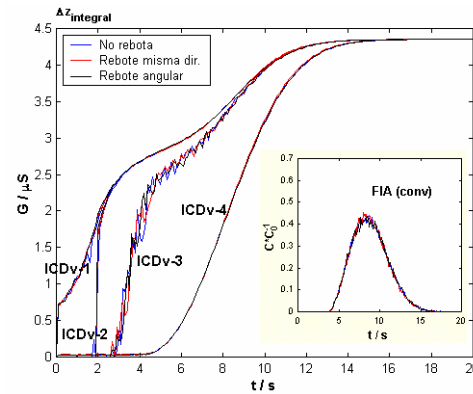
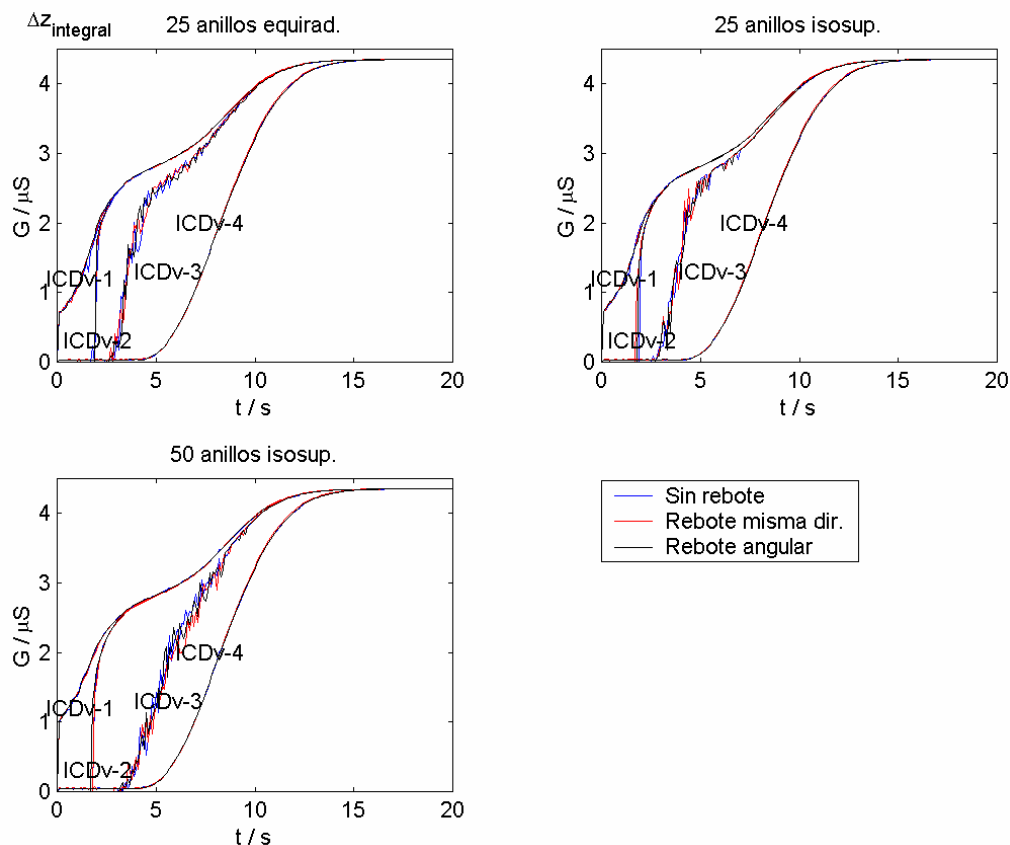


Gráfico 5-23: Efecto de la incorporación de rebote y cálculo integral del avance convectivo

Ambos gráficos no muestran diferencias significativas por la inclusión o no de ciertos tipos de rebote sobre la pared en el algoritmo de simulación. Este resultado surge porque que las diferencias que se encuentran entre las distancias radiales calculadas por los diferentes formas de rebote son siempre menores al valor del radio de un anillo (0.001 cm) para el 99.4% de los casos analizados (número de rebotes = 15500). Para el 90% de los casos esta diferencia no supera 0.0002 cm y, como es de esperar, las mayores ocurrencias de divergencia se dan cuando el radio inicial tiende al radio del tubo. Observando con mayor detalle, al integrar el avance convectivo se obtienen perfiles prácticamente superpuestos al incluir los diferentes tipos de rebote, sobre todo en la etapa de relajación del sistema. Se concluye que para minimizar el tiempo de calculo, es preferible integrar el avance convectivo y no incluir efecto de rebote. En el Gráfico 5-23 puede verse que existe una pequeña diferencia en el tiempo al que se observa la relajación para estos detectores cuando el avance se calcula como promedio de las velocidades antes y después del salto.



Nota: el avance convectivo se calculó integrando la trayectoria

Gráfico 5-24: Influencia del rebote en la pared y el número de anillos.

En cuanto a la forma en que se simula la interacción con la pared puede verse que las diferencias no son significativas si se las compara con las diferencias encontradas con el número de anillos. Se observa que: a) cuando se aumenta el número de anillos, las curvas tienden a ir por debajo (independientemente de que la molécula rebote o no); b) no se encontraron diferencias significativas en la respuesta de ninguno de los detectores virtuales cualquiera sea el tipo de rebote supuesto, ya que las diferencias en posiciones radiales son muy pequeñas.

A partir de todas estas observaciones se concluyó que el algoritmo a utilizar debe realizar la inyección “Random Homo”, calcular el avance convectivo como la integral en la trayectoria, no requiere incluir efectos de rebote y, en cuanto a la distribución de anillos y su número ($a = 0.025$ cm), se sugiere 25 anillos distribuidos isosuperficialmente, ya que tienen el mismo efecto que 50 anillos equiespaciados pero con la mitad de moléculas. Las simulaciones que siguen se han realizado con el algoritmo antedicho.

Perfil de velocidades para un tubo en forma de coil

Para simular el perfil de velocidades generado en un tubo en forma de coil, se analizó la ecuación descripta por Wentzell *et al.* la que se basa a su vez en la aproximación de S  eberg¹⁴⁴. La velocidad (u) en función de la posición radial x, y esta dada por:

$$u(x, y) = N \cdot \left(1 - e^{-k \left(1 - \frac{\sqrt{x^2 + y^2}}{a} \right)} \right) \cdot \left(1 - \left(\frac{x}{a} \right)^2 - \left(\frac{y}{a} \right)^2 + 2 \cdot b \cdot \left(1 + \frac{y}{a} \right) \right)$$

Ecuación 5-18

donde N es una constante obtenida por integración para brindar un valor correcto de velocidad media (\bar{u}), k es un parámetro de ajuste que fue fijado en 10 por los autores y b es un factor de asimetría que varía entre 0 y 1. El término encerrado en el primer paréntesis fuerza a que la velocidad en las paredes sea nula. El segundo paréntesis describe una ecuación cuadrática con una velocidad máxima en $x = 0$ e $y = b \cdot a$ y una velocidad mínima en $x = 0$ e $y = -a$.

Si bien la incorporación de esta ecuación al algoritmo es muy sencilla, no se considera útil a la luz de los resultados de Wentzell *et al.* Los autores muestran los perfiles de pico obtenidos para distintos factores de simetría (b). Al aumentar este factor se obtienen picos menos dispersos (mas altos, con menor *tailing* y menor ancho), pero se produce una disminución muy significativa de los tiempos de aparición y del tiempo del máximo, que no condice con los resultados experimentales cuando se comparan las señales FIA de reactores rectos, en *coil* o anudados. Como se discutió en el Capítulo 2, tanto los reactores *coil* como anudados perturban periódicamente al flujo y la frecuencia de esta perturbación puede ser descripta por el número de nudos por cm de reactor. La Ecuación 5-18 es est  tica en la posición longitudinal, es decir, la velocidad en una cierta posición radial (x, y) es idéntica para todo z . Justamente como las perturbaciones son periódicas en z , esta ecuación no modela correctamente el perfil del flujo en reactores *coils* (justificando los resultados erróneos hallados por Wentzell *et al.*) y es por este motivo que no tendría sentido aplicarla al ICM, ya que no aportará evidencias sobre el efecto del transporte en los reactores en *coil*.

Una opción para salvar este inconveniente, que se deja a abierta para realizarla en un futuro, es generar variaciones periódicas (*v.g.*, sinusoidales u ondas triangulares) de los parámetros de esta ecuación en función de z . De esta forma se podría simular el patrón de flujo en reactores en *coil* o anudados. Por otro lado, para analizar el efecto en los perfiles

simulados cuando se preserva la identidad del pulso de muestra inyectado, se aprovechó en este trabajo la posibilidad que tiene el método *random walk* en permitir a una molécula difundir una distancia “infinita” en el plano xy (“difusión radial infinita”). De esta manera, es posible simular la situación extrema que producen los patrones secundarios de flujo y sus resultados se presentarán en la próxima sección

Resultados

En esta sección se presentaran los distintos resultados relevantes obtenidos con el método de simulación propuesto.

Recorrido de las variables

La Tabla 5-8 resume el recorrido de las variables simuladas con el algoritmo descrito en la sección anterior. Se empleó un largo de reactor grande ($L = 200$ cm) lo que permite obtener información para todo L menor que dicho valor. El volumen muerto del loop se fijó igual al experimental (10.75 cm) para poder comparar las simulaciones con las curvas experimentales.

q ($\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$)	L (cm)	a (cm)	I (cm)	D ($\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$)
1.00 y 2.00	0 - 200	0.013, 0.019, 0.025 y 0.04	0, 5, 10, 20 y 30	$3.5 \cdot 10^{-5}$ y $5 \cdot 10^{-5}$
0.33, 0.66, 1.33 y 1.66	0 - 200	0.013, 0.019, 0.025 y 0.04	20	$3.5 \cdot 10^{-5}$ y $5 \cdot 10^{-5}$

Tabla 5-8: Recorrido de las variables utilizadas en las simulaciones

Difusión radial infinita

Un aspecto interesante del algoritmo de *random walk* es que separa la componente axial de la radial. De esta forma, puede ser utilizado para investigar la dispersión límite (o menor dispersión bajo las condiciones de flujo impuestas) que puede ser pensada como si las coordenadas x e y fueran asignadas totalmente al azar, dentro de los límites del tubo. Existen tres formas de realizar esta asignación aleatoria (recordar que la función *rand()* genera un número aleatorio con distribución uniforme entre 0 y 1) :

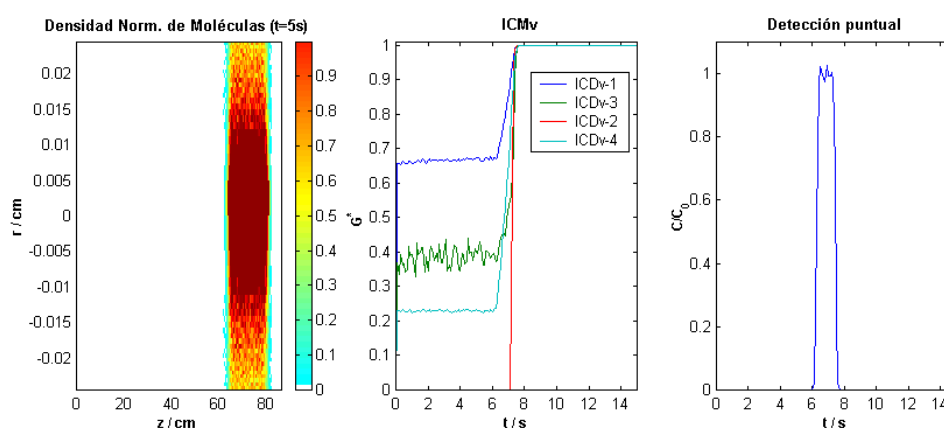
- generar números aleatorios para x e y (*i.e.*, $x = (\text{rand}()-1) \cdot 2 \cdot a$) y aceptar el par xy generado sólo si se cumple que $x^2 + y^2 < a$. En caso contrario se recalcula dicho par regenerando las coordenadas. Esta opción fue utilizada por Wentzell *et al.*;

- b) pensar al sistema en coordenadas polares generando un ángulo al azar entre 0 y 2π (i.e., $\text{ángulo} = \text{rand}() \cdot 2\pi$) y la componente radial de forma uniforme entre 0 y el radio del tubo ($\text{radio} = \text{rand}() \cdot a$);
- c) ídem que b) pero generando la componente radial de tal forma de mantener constante la densidad de probabilidad radial ($\text{radio} = (\text{rand}() \cdot a^2)^{0.5}$)

Las opciones a) y c), propuestas para este trabajo doctoral, generan resultados aleatorios “idénticos”, aunque la primera es mucho menos eficiente puesto que existe un 21.5% de probabilidad de tener que rechazar el par xy generado. Por este motivo se utilizó la opción c) para las simulaciones realizadas.

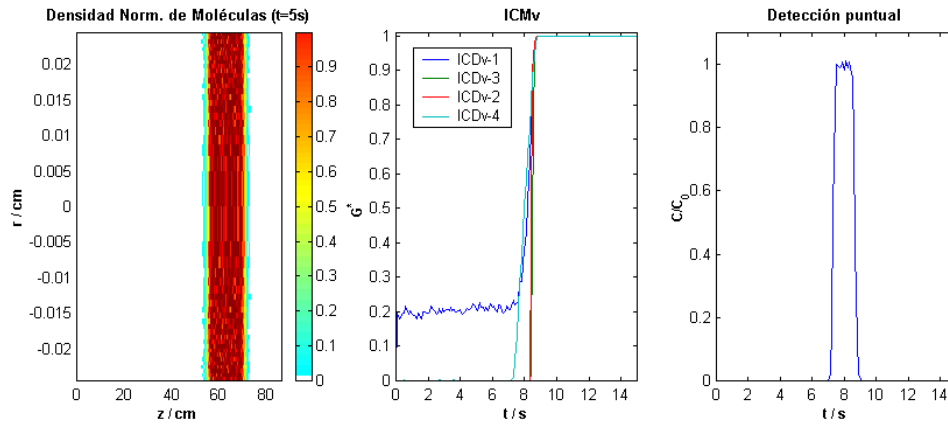
La opción b) no mantiene constante la densidad de probabilidad radial (de forma análoga a lo que acontece en la Figura 5-8), con lo cual es mucho menos probable que las moléculas se localicen cerca de las paredes del tubo. Consecuentemente, esta opción no es válida para nuestro objetivo, aunque es útil con fines comparativos.

Los siguientes gráficos muestran el perfil de concentración obtenido a un tiempo arbitrario ($t = 5$ s) a través de respuestas obtenidas con los distintos detectores conductimétricos integrados virtuales y para la detección puntual, tanto para la opción b) (Gráfico 5-25) como para la c) (Gráfico 5-26).



$$L = 82 \text{ cm}, l = 15.75 \text{ cm}, a = 0.05 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Gráfico 5-25: Difusión radial infinita (Opción b)



$$L = 82 \text{ cm}, l = 15.75 \text{ cm}, a = 0.05 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Gráfico 5-26: Difusión radial infinita (Opción c)

Estos gráficos permiten realizar observaciones interesantes. Como se predijo, la opción b) genera una mayor proporción de moléculas en el centro del tubo que en las paredes, mientras que la opción c) produce una distribución radial uniforme. En ambos casos, las distribuciones radial y axial de las moléculas son constantes en el tiempo, hecho que se evidencia por la respuesta plana de los detectores conductimétricos virtuales hasta la salida de la muestra del sistema. En la opción c), la muestra mantiene prácticamente su identidad inicial, mientras que a través de la opción b), la muestra puede ser descrita como un cilindro central de alta densidad de moléculas (aún mayor que la inicial) y un cilindro externo cuya concentración va disminuyendo a medida que se acerca a la pared del tubo.

Nótese que si bien la distribuciones son diferentes, la detección puntual rinde prácticamente el mismo perfil. El único cambio que se percibe es que el tiempo de aparición es menor para la opción b) puesto que las moléculas viajan, en promedio, más rápidamente (el ancho del pico también disminuye pero en menor proporción). Esto se debe a que la parte central del tubo (donde las moléculas caen con mayor frecuencia) viaja más rápido, provocando que la velocidad media de todas las partículas sea superior a la velocidad media del fluido.

A diferencia de la detección puntual, la detección conductimétrica integrada muestra grandes diferencias para ambas simulaciones. Excepto para el ICDv-2, donde la respuesta es similar puesto que se sensa la cantidad total de moléculas en cada segmento (que es constante), todos los detectores restantes evidencian un cambio de comportamiento según la distribución del pulso de muestra, así como de sus dimensiones (relación largo de *loop* a largo total del sistema). Este cambio de comportamiento está íntimamente relacionado con el modelo de detección de cada detector:

ICDv-1 genera siempre una conductividad mayor porque la conductividad de cada segmento queda determinada por el anillo de mayor conductividad. Luego, ni bien aparece un elemento de alta conductividad dentro de un segmento, se eleva drásticamente la respuesta de este detector.

ICDv-2 considera la conductividad media dentro del segmento y, por ende, es sensible a cambios radiales sólo cuando existe un estiramiento axial importante.

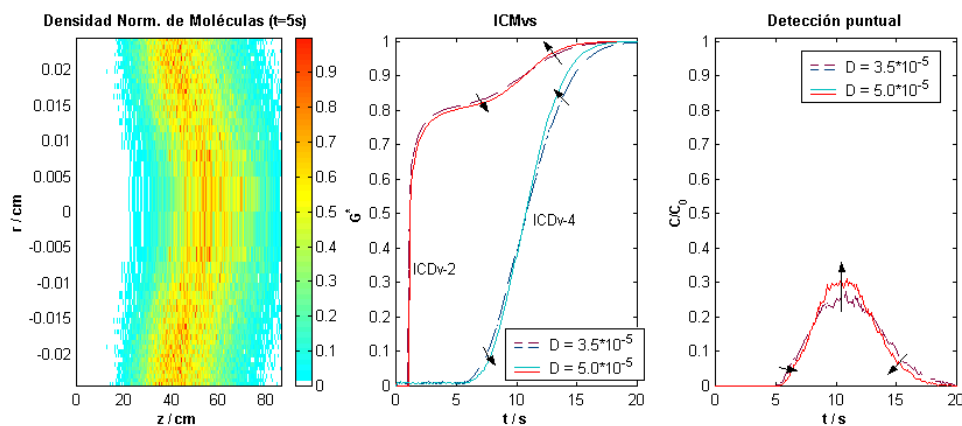
ICDv-3 es sensible a la distribución radial de la muestra.

ICDv-4, al ser sensible a la proyección radial de todo el pulso de muestra (pierde la dimensión λ), genera mayor señal cuando la cantidad de moléculas en una misma coordenada radial disminuye.

Queda claro que sólo el detector ICDv-3 modela adecuadamente la respuesta que se obtiene experimentalmente. Lamentablemente, la respuesta de dicho detector depende en gran medida del peso que tiene una molécula en una celda. Esto se evidencia en el ruido de la señal en la opción b) y en las curvas mostradas anteriormente. El ICDv-2 es también útil, ya que mientras se genere un estiramiento axial del pulso simulado en función de tiempo, el detector será también sensible a la distribución de la muestra. De hecho, los gráficos anteriores (*v.g.*, Gráfico 5-15) muestran que las respuestas del ICDv-2 y del ICDv-3 son las mismas si se minimizan los efectos adversos que presenta el ICDv-3.

Efecto del coeficiente de difusión

El efecto del cambio del valor del coeficiente de difusión (de $3.5 \cdot 10^{-5}$ a $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$) puede verse en el Gráfico 5-27. Las flechas indican el corrimiento observado en la detección puntual y en la conductimétrica. En el caso de la detección conductimétrica se muestran sólo las respuestas de los detectores ICDv-2 y ICDv-4 para mantener la simplicidad del gráfico. También se presenta el perfil de concentraciones dentro del tubo obtenido para $D_m = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y puede ser comparado con aquél mostrado en el Gráfico 5-26.



$$L = 82 \text{ cm}, l = 15.75 \text{ cm}, a = 0.05 \text{ cm}, q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$$

Gráfico 5-27: Efecto del coeficiente de difusión

Es claro que el aumento del coeficiente de difusión provoca una reducción de la dispersión, tendiendo a una disminución del ancho del pico y al aumento de su altura. En cuanto a la distribución de la muestra dentro del tubo, el perfil de velocidades genera un gran esparcimiento, aumentado su ancho total de 15.5 cm a más de 60 cm en sólo 5 segundos. De esta forma, el factor más importante para la minimización de la dispersión es la homogenización (o disminución) del gradiente radial de velocidad. Las estrategias posibles para este fin deben basarse en la utilización de reactores enrollados, o del reactor oscilante presentado en el Capítulo 3, o en sistemas de propulsión (*v.g.*, flujo electroendosmótico) donde se generen perfiles laminares alternativos al perfil parabólico desarrollado en tubos rectos.

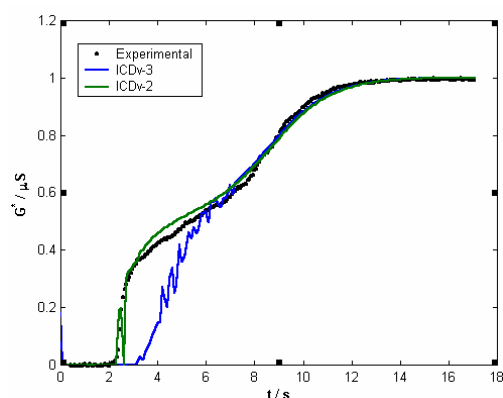
Por otro lado, puede verse que el ICDv-4 genera un perfil similar al de la zona III de los otros detectores virtuales, similar a su vez a una *curva-F*. Como se recordará, éste es el punto clave para poder relacionar el perfil ICM con la detección puntual. Es así como el incremento del coeficiente de difusión produce un aumento de la pendiente del salto de la zona III y del perfil ICDv-4.

Comparación con curvas experimentales

Se compararon los perfiles simulados para diferentes condiciones de contorno con las curvas experimentales, observándose que las curvas simuladas se aproximan adecuadamente a las experimentales. El Gráfico 5-28 muestra dicha comparación para una cierta condición de contorno.

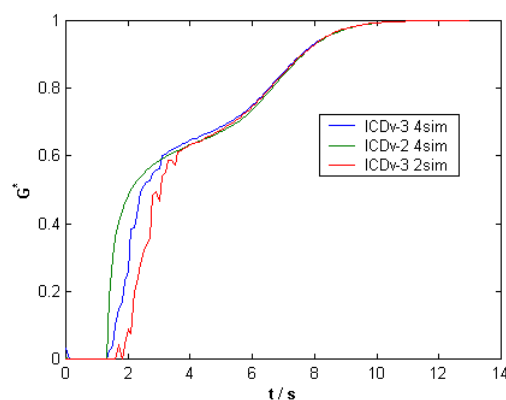
Se observó que se obtiene una mejor concordancia entre las curvas simuladas y experimentales cuando se fija el valor del coeficiente de difusión en $5.0 \cdot 10^{-5}$ en lugar de

$3.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$. Cabe señalar que la similitud entre estas curvas no sólo se da en G^* sino también en los valores de conductividad registrados.



$L = 59 \text{ cm}$, $l = 30.75 \text{ cm}$, $a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
 $D_m = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Gráfico 5-28: Comparación entre perfiles simulados y experimentales



$L = 82 \text{ cm}$, $l = 30.75 \text{ cm}$, $a = 0.019 \text{ cm}$, $q = 1.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
 $D_m = 5.0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$

Gráfico 5-29: Influencia del suavizado en el perfil ICDv-3

La respuesta del detector ICDv-3 se asemeja más a la del ICDv-2 cuando se aumentan el número de simulaciones repetidas y el número inicial de moléculas. El Gráfico 5-29 se realizó utilizando el mismo número de moléculas que en el Gráfico 5-28 pero para un sistema de menor radio, en donde se duplicaron la cantidad de simulaciones promediadas. Como se expresara párrafos atrás, tanto la densidad de moléculas como el número de simulaciones que se promedian hacen que la respuesta del ICDv-2 y ICDv-3 se aproximen, sobre todo en la primera porción ascendente de la curva. El aumento de la densidad de moléculas provoca una drástica disminución del “ruido” de este detector (curva azul del Gráfico 5-28 comparado con la roja del Gráfico 5-29). Por otro lado, el aumento del número de simulaciones promediadas disminuye el peso de una celda en la conductividad a lo largo de un segmento.

Lamentablemente, elevar el valor de estos parámetros hace que el tiempo total requerido para realizar todas las simulaciones alcance límites imprácticos (del orden de días para la potencia de cálculo de las computadoras utilizadas, basadas en procesadores Pentium II 266 MHZ). Hoy en día, existen computadoras más rápidas y el algoritmo de simulación puede programarse en lenguajes más eficientes en tiempo (*v.g.*, “C”), con lo cual, la discusión podrá ser utilizada como base para cálculos futuros.

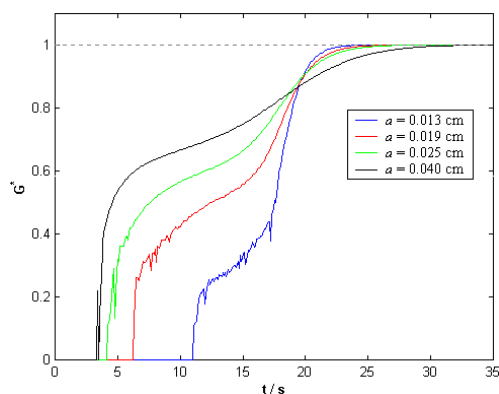
Las variaciones observadas en las curvas simuladas en función de las variables operacionales son similares a las informadas en los capítulos anteriores. Es por ello que las simulaciones pueden ser útiles para predecir el efecto de ciertas variables que no fueron

analizadas experimentalmente, manteniendo constante todas las demás, como se verá, tomando como ejemplo el radio del tubo “ a ”. Nótese que en muchas ocasiones, es dificultoso evaluar experimentalmente el efecto de una variable manteniendo constantes las otras, hecho trivial a través de simulaciones.

Efecto del radio del tubo

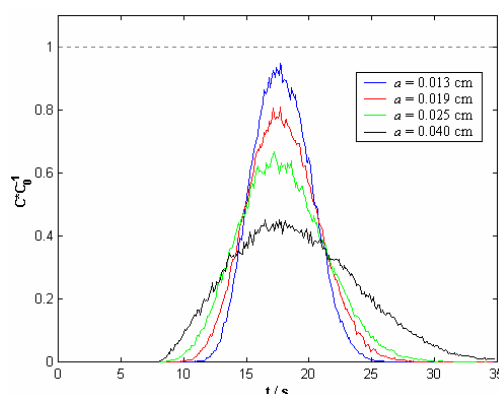
La simulación permite analizar el efecto de variables operacionales que no fueron evaluadas experimentalmente. Como los perfiles simulados se aproximan a los experimentales, se puede investigar con mayor profundidad, por ejemplo, cuál es el efecto el radio del tubo en el perfil ICM. Cabe recordar que el radio del tubo fue utilizado en esta tesis como una variable a la que se le asignaron sólo dos valores: 0.025 ó 0.040 cm.

Para el análisis del efecto del radio del tubo se consideraron aquellos valores disponibles comercialmente que puedan ser utilizados con bombas peristálticas comunes ($a > 0.0125$ cm). Además, se mantuvo constante el largo del reactor, del *loop* de inyección (para que la relación volumen de inyección a volumen de *manifold* sea constante) y la velocidad lineal media de flujo a fin de obtener constancia en t_R . Los perfiles conductimétricos integrados obtenidos a través del ICDv-2 y los puntuales considerando una celda de 1 cm de paso óptico se muestran en el Gráfico 5-30 y Gráfico 5-31, respectivamente.



$L = 82$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.013, 0.019, 0.025$ y 0.040 cm,
 $\bar{u} = 5.50$ cm s⁻¹, $D_m = 5 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹

Gráfico 5-30: Efecto de a en G^*



Condiciones: Ídem Gráfico 5-30

Gráfico 5-31: Efecto de a en la detección puntual

Como se había remarcado anteriormente, el radio del tubo es una variable crítica en el proceso de dispersión. Para los valores utilizados en esta tesis se había encontrado que t_l era prácticamente independiente de a , sin embargo, las simulaciones muestran que este parámetro se incrementa al disminuir el radio, debido primordialmente a que el gradiente de concentración radial de la muestra disminuye.

Si se focaliza la atención en los perfiles puntuales, con el menor radio utilizado se obtiene prácticamente la señal estacionaria. Vale la pena hacer notar que estos perfiles se generan considerando que la celda de detección es un segmento de 1 cm de largo, cuya área es igual al área de la sección transversal del tubo utilizado en cada caso (a este tipo de celda se la referirá como Celda 1 y simula a las utilizadas en electroforesis capilar con detección UV-VIS). Todos estos gráficos demuestran claramente que la disminución de a genera, en sistemas ideales, una disminución de la contribución del transporte a la dispersión, así como una disminución de la dispersión en el inyector. Entiéndase por sistemas ideales a aquellos en los que no existen perturbaciones debidas a conexiones, válvulas de inyección, etc.

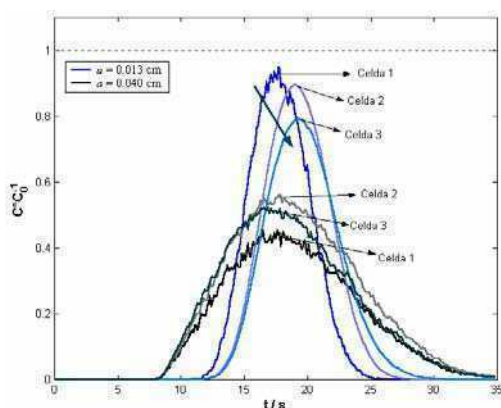
Es interesante observar el efecto de la celda de detección en la señal. En los perfiles mostrados, al cambiar el radio del tubo se mantiene constante el paso óptico de la celda, pero el radio de la misma cambia pues se ha fijado igual al radio del tubo empleado. Sin embargo, esto no es lo que ocurre en la práctica: la celda de detección tiene dimensiones fijas. Se puede analizar entonces cómo afecta a los perfiles puntuales el hecho de mantener constante las dimensiones de la celda al variar el radio del tubo.

Se supondrá una celda comercial cilíndrica de 8 μl y 1 cm de paso óptico ($a_{\text{celda}} = 0.0504$ cm, suponiendo que el volumen de la celda es igual a la de la ventana de detección), conectada directamente a la salida del reactor (sin tramos de conexión). Se hará referencia a esta celda como Celda 3. Se supondrá que cada molécula que sale del reactor puede distribuirse en toda la superficie de la celda (nótese que se está realizando una aproximación grande, puesto que no es la intención modelar los perfiles de velocidad en estos casos). Dentro de la celda, las moléculas están sometidas a un nuevo perfil de velocidades (el cual se supondrá parabólico) cuya velocidad media no es la misma, ya que, al mantenerse constante el caudal volumétrico, debe cambiar la velocidad lineal media del fluido. El algoritmo utilizado para la simulación del comportamiento dentro de la celda se encuentra en el Apéndice 2.

Otra opción es suponer que la dispersión en el transporte dentro de la celda será igual a la que ocurre dentro del tubo. Para que esto se cumpla al cambiar el radio del tubo, el radio de la celda debe ser de igual área que el radio del tubo (porque cualquier cambio de radio producirá una variación en la dispersión). De esta manera, la longitud deberá variar de tal forma que exista constancia en el volumen total de observación. A este tipo de celda se la referirá como Celda 2. El algoritmo en este caso debe contar todas las moléculas que se encuentren entre la salida del reactor y no mas allá del largo de la celda. Es evidente que la

contribución a la dispersión, en este caso, debe ser menor a la que ocurre en el caso anterior.

El Gráfico 5-32 presenta los resultados de las simulaciones comparadas con los perfiles mostrados en el gráfico anterior para dos casos extremos ($a = 0.013$ cm y $a = 0.04$ cm). Como puede verse, cuando se considera una celda de volumen constante existen cambios marcados en estos perfiles y tales cambios dependen del radio del tubo utilizado, pudiéndose desdibujarse el mayor control de la dispersión en el transporte que se logra al disminuir el radio de la tubería. Estas variaciones son también dependientes del volumen de inyección, siendo más notorios los efectos de la celda de detección a medida que éste disminuye, como se discutió en el Capítulo 2.



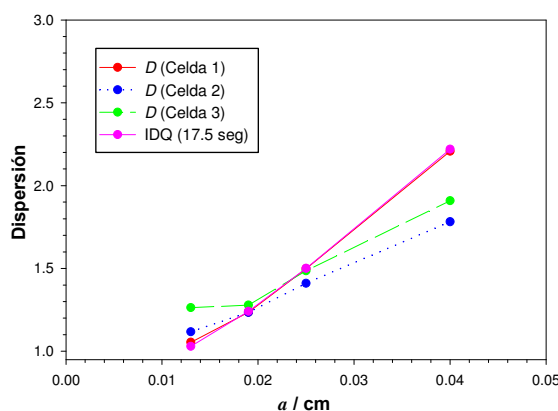
$L = 82$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.013$ (en azul) y 0.040 cm (en negro), $u = 5.50$ cm s⁻¹, $D_m = 5 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹
 Celda 1: $a_{\text{celda}} = a$, paso óptico = 1 cm, Celda 2: $a_{\text{celda}} = a$, Vol_{celda} = 8 μ L, Celda 3: Vol_{celda} = 8 μ L, paso óptico = 1 cm.

Gráfico 5-32: Efecto del volumen de la celda

Las consecuencias analíticas de este punto son claras: no vale la pena reducir el radio del tubo si no se controla el radio de la celda. Más aún, esta simulación no contempla los tramos de conexiones entre la celda y el reactor, que, en general, tienen radios internos del de éste último, haciéndose la contribución a la dispersión en celdas reales, aún mayor que las mostradas.

Por último, los perfiles simulados permiten presentar la variación del IDQ y del D en función del radio del tubo (Gráfico 5-33). Puede verse que existe una concordancia directa entre estos dos estimadores de la dispersión cuando la dispersión debida a la celda no afecta a la determinación de D . Este gráfico puede utilizarse como una evidencia más de lo establecido en el Capítulo 3: el IDQ es un estimador más poderoso del D , ya que no sólo describe la evolución del pulso de muestra en función del tiempo, sino que también puede

evaluar la dispersión debida al transporte de la muestra dentro del sistema sin ser influenciado por la dispersión debida al detector.



$$L = 82 \text{ cm}, l = 30.75 \text{ cm}, u = 5.50 \text{ cm s}^{-1}, D_m = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Celda 1: $a_{\text{celda}} = a$, paso óptico = 1 cm, Celda 2: $a_{\text{celda}} = a$, $\text{Vol}_{\text{celda}} = 8 \mu\text{L}$, Celda 3: $\text{Vol}_{\text{celda}} = 8 \mu\text{L}$, paso óptico = 1 cm.

Gráfico 5-33: IDQ en función de a

Una desventaja del IDQ en las simulaciones es que, para poder evaluarlo en el tiempo de residencia, se debe utilizar o simular un reactor más largo, puesto que esta definido sólo hasta el tiempo de aparición del pulso inyectado. De esta forma, para calcular los IDQ utilizados en el Gráfico 5-33, se utilizó un reactor de 180 cm y se evaluó el estimador para $t = 17.5$ s (tiempo que corresponde aproximadamente al tiempo de residencia de las señales del Gráfico 5-32). Como alternativa, la evaluación del IDQ en t_R puede ser realizada a través del modelo propuesto, como se mostró en el capítulo anterior.

Nótese finalmente, que para todos estos sistemas se mantuvo constante la relación largo del *loop* a largo del reactor. Como muestra este gráfico, la simulación predice que el coeficiente de dispersión no es independiente del radio del tubo como se afirmara a través de las experiencias de Stone y Tyson⁵² (Capítulo2). A la luz de lo discutido aquí, se deben cuidar las dimensiones de la celda de detección y, a igual largo de reactor y de *loop*, la dispersión causada por el transporte decrecerá indefectiblemente a medida que disminuye a .

Detección conductimétrica puntual

El arreglo experimental de la detección conductimétrica puntual presenta ciertas características que dificultan su simulación como se discutiera al principio de este Capítulo. Se presentarán sólo los perfiles obtenidos bajo diferentes aproximaciones, con el fin de observar si el modelo de detección de los detectores virtuales sirve también para los perfiles puntuales. Si bien se mostrará una comparación con un perfil experimental, no se encontró

un buen ajuste puesto que aquellas desviaciones que presenta la conductividad en función de la concentración y de la distancia, se magnifican al utilizar en el arreglo experimental dos puntas de platino separadas por una distancia muy pequeña ($= 2 \cdot a$).

La estrategia desarrollada se representa en la Figura 5-6 y consiste en dividir la zona de detección en cubos, cuya conductancia se calcula considerando las dimensiones de estos cubos y su posición radial. La conductancia de la celda puntual se calcula de acuerdo a las distintos detectores conductimétricos virtuales ya discutidos. Por ejemplo, aplicando la detección tipo ICDv-3, se calcula primero la resistencia de cada línea de cubos paralela a la dirección hipotética del campo eléctrico dentro del tubo como la suma de las resistencias de los cubos que la componen (resistencias en serie). La resistencia de la celda puntual se calcula considerando estas filas de cubos como resistencias en paralelo. El algoritmo utilizado y las aproximaciones realizadas se discuten en el Apéndice 2.

Al no poder definirse las dimensiones del área expuesta de las puntas de platino, el principal problema no es el cálculo de la conductancia de cada cubo sino qué cubos considerar para el cálculo de la conductancia medida entre dichas puntas. En primera instancia se pueden considerar todos los cubos de la grilla cuadrículada aplicada, asignando a las celdas externas al tubo un valor arbitrario. Este valor se puede elegir teniendo en cuenta las alternativas que siguen:

- a) de manera tal que no influya en el cálculo de la conductancia a lo largo de una línea (v.g., asignarles a estos cubos una resistencia muy baja cuando se los asume en serie),
- b) asignándole una conductancia igual a la del *carrier*,
- c) excluyéndolos del sistema, por ende, del cálculo.

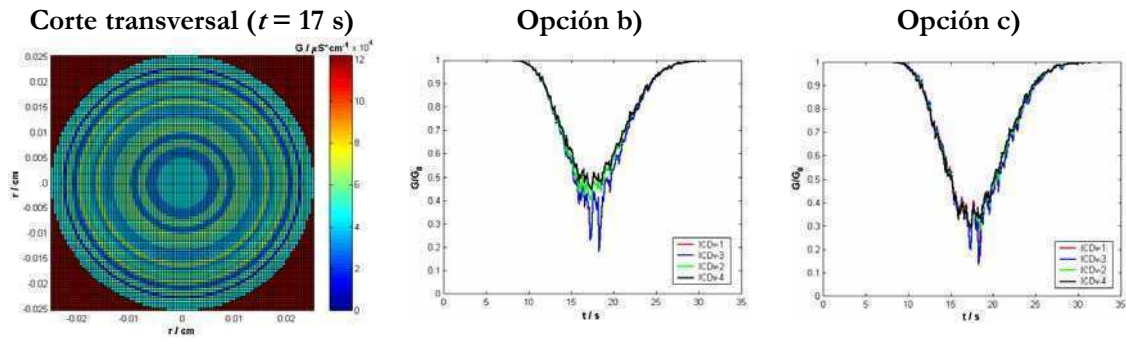
Cualquiera de estas estrategias es, sin embargo, objetable: el valor escogido en a) es dependiente del detector virtual utilizado, ya que algunos los cubos se comportan en serie (v.g., ICDv-3) y en otros, en paralelo (v.g., ICDv-4). La opción b) no parece ser consistente con el diseño de la celda, ya que indica que el 21 % del volumen de la misma está ocupado constantemente por el *carrier* (lo que provoca un aumento de la conductancia simulada). La opción c) se comporta como la primera, pero suma el inconveniente de que el volumen ocupado por cada fila de cubos no es constante, generando así que aquellas filas conformadas por pocos cubos presenten conductividades mayores (equivale a decir que las

puntas de platino para estas filas están menos separadas que para las filas con mayor número de cubos).

El hecho de excluir ciertos cubos en el cálculo de la resistencia del sistema (como en la opción c), e indirectamente en la opción a), ya que ambas rinden resultados idénticos) provoca que la conductancia calculada por los distintos detectores no sea igual, aún cuando toda la celda se llene con la solución transportadora. Estos perfiles se compararon con los que se obtienen al corregir la conductancia de una hilera de cubos, en la que algunos fueron excluidos, de dos maneras diferentes: i) multiplicando dicha conductancia por la longitud total de la hilera y dividiéndola por la distancia que ocupan los cubos incluidos; ii) utilizando la inversa del factor i). Para comprender estas correcciones, nótese que el primer caso equivale a considerar que los cubos excluidos del cálculo de la conductividad de la hilera, poseen la misma conductividad media que los incluidos. En el segundo caso, se corrige la conductividad considerando, simplemente, la relación inversa existente entre G y la distancia del resistor (en el apéndice 2 se encuentran los algoritmos de cada una de estas aproximaciones).

Se encontró que, cuando se utiliza la opción c) (o la a)), sólo a través de la aproximación i) se obtiene la misma respuesta para los diferentes detectores cuando la celda esta “llena” con *carrier*. Sin embargo, cuando los perfiles obtenidos en los otros dos casos (*i.e.*, cuando se aplica la aproximación ii) y cuando no se aplica ninguna de estas correcciones) son normalizados a través de $G \cdot G_0^{-1}$, no muestran diferencias significativas con los perfiles normalizados obtenidos a través de i). No obstante, como estos últimos son menos “ruidosos”, se los utilizará para las comparaciones que siguen.

El Gráfico 5-34 presenta los perfiles normalizados ($G \cdot G_0^{-1}$) obtenidos para la opción b) y c) y un corte transversal de la celda puntual en el máximo del pico. Es de notar que, cuando se normaliza la respuesta de los detectores se obtienen respuestas similares en todos los casos, siendo menor el ruido en aquellos detectores (ICDv-2 e ICDv-4) donde, a través del promedio, se minimiza la variación de la concentración de partículas en cada anillo. En la opción b) la respuesta de los detectores resulta menos sensible a la presencia de la muestra porque la conductividad del *carrier* tiene mayor influencia en la conductividad final.



$$L = 82 \text{ cm}, l = 30.75 \text{ cm}, \bar{u} = 5.50 \text{ cm s}^{-1}, a = 0.025 \text{ cm } D_m = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

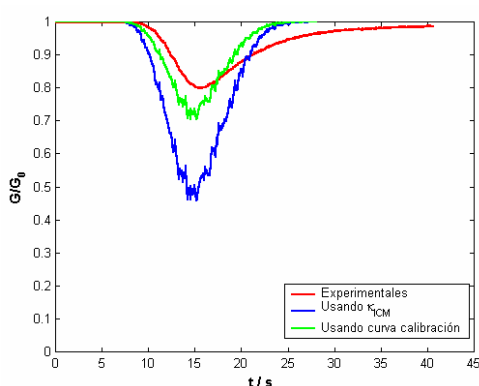
Gráfico 5-34: Dependencia de los perfiles conductimétricos puntuales con la aproximación utilizada

Por otro lado, se analizó la existencia de diferencias en el comportamiento de los detectores virtuales al calcularse sus respuestas utilizando sólo el eje central de la celda, con el fin de minimizar los efectos de borde y romper con la simetría vertical y horizontal. Los perfiles obtenidos en este caso son un poco más ruidosos que los mostrados en el gráfico anterior, pero la respuesta obtenida es independiente del detector virtual y la opción seleccionada y, además, igual a la obtenida con la opción c) del gráfico anterior. Se puede decir que, en este tipo de detección, los diferentes detectores simulados son más sensibles a la variación de la cantidad de sustancia dentro de la celda que a su distribución. Nótese la estrecha relación entre esta observación y la detección integrada: en esta última la respuesta se vuelve insensible a la redistribución radial de masa cuando la muestra comienza a salir del sistema.

Por último, se compararon los perfiles simulados con los obtenidos experimentalmente en condiciones similares. La escala de valores de conductancia tiene una concordancia pobre (G_0 simulada = 121 mS; G_0 experimental = 0.979 mS) cuando se utiliza la conductividad específica obtenida con una separación entre puntas igual a la longitud del *manifold*. Si se comparan los perfiles normalizados ($G \cdot G_0^{-1}$), existe una buena superposición en el tiempo de aparición (Gráfico 5-35), pero no en el ancho de pico y la altura. En cuanto a esta última, puede decirse que la diferencia de conductividades encontrada genera un mayor contraste entre el *carrier* y la muestra, produciendo picos de mayor altura.

Se utilizó también la calibración de la celda puntual presentada en el Capítulo 3 para el cálculo de la conductividad de cada cubo, que mostró muy buena una concordancia en la escala de conductancias (G_0 simulada = 0.982 mS; G_0 experimental = 0.979 mS). En cuanto a los parámetros del pico, este cambio no afecta obviamente al tiempo de aparición ni al ancho del pico, pero altera la altura al disminuir las diferencias antes mencionadas. Nótese

que una buena concordancia entre picos simulados y experimentales en la detección puntual no es esperable, puesto que existen varios factores que afectan la respuesta y fueron necesariamente idealizados: la geometría de la celda y del campo eléctrico, la estabilidad del perfil de velocidades en la celda experimental (*v.g.*, conexiones ideales) y la relación entre la propiedad medida y el tamaño y la concentración de las subunidades.



$$L = 98 \text{ cm}, l = 30.75 \text{ cm}, q = 1.0 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}, a = 0.025 \text{ cm } D_m = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

Gráfico 5-35: Comparación del perfil experimental y simulado

La simulación de este tipo de detector tiene mayor importancia al analizar la respuesta de sistemas con reacción química y se consideró importante presentarla ya que no se encontró información en la literatura. No se ha ahondado aún más sobre este punto, dado que la información analítica de interés para este trabajo puede obtenerse de la simulación de detectores ópticos, alternativa más sencilla de implementar y de menor consumo de tiempo. Por otro lado, se debe señalar la poca robustez de la detección conductimétrica puntual a la hora de comparar sistemas de diferente radio, puesto que las divergencias entre los perfiles simulados y experimentales se acentuarán pudiendo incluso invalidar la capacidad predictiva.

Habiendo analizado hasta aquí los diversos aspectos de simulación utilizando el método de *random walk*, se analizará la forma que va adquiriendo la muestra inyectada a medida que transcurre el tiempo que es predicha por la simulación y se presentará seguidamente la segunda herramienta de simulación utilizada: Cell-DEvS.

Forma del pulso de muestra: el “bolo”

En las secciones anteriores se mostraron diferentes gráficos donde se podía apreciar la potencialidad de las simulaciones para predecir la forma del pulso de muestra dentro del tubo FIA. Estas salidas gráficas pueden ser acumuladas generando una animación del

movimiento del bolo de muestra, en donde se puede ver en tiempo real la deformación que éste sufre.

Betteridge *et al.* presentaron la base del algoritmo para simular una reacción química mediante *random walk*. La generación de estos videos permite visualizar las zonas de la muestra en donde ocurre la reacción. Es interesante observar además, que este método permite variar la forma en que se simula la inyección. Por ejemplo, una inyección de multiconmutación puede ser simulada sencillamente como segmentos con moléculas y segmentos sin ellas. Todas estas variantes fueron programadas, aunque escapa a los fines de este capítulo mostrar los resultados.

En cambio, resulta de interés para redondear el trabajo, ver si existe alguna conexión entre propiedades del bolo de muestra (simulado a través de *random walk*) y el modelo utilizado en el capítulo anterior para ajustar las curvas ICM. Sobre este tópico se centrará la próxima sección.

Relación de la forma del bolo con parámetros del modelo

El modelo presentado en el capítulo anterior considera que la perturbación observada en las curvas ICM cuando se inyecta un pulso de agua en un *carrier* conductor, puede asociarse a un cilindro dieléctrico que tapa el flujo de portadores de carga, cuya concentración es siempre igual a la concentración del pulso inyectado. El proceso de dispersión se asocia al cambio de las dimensiones de este cilindro (área y largo equivalente, $Seq(t)$ y $L_{eq}(t)$) en función del tiempo.

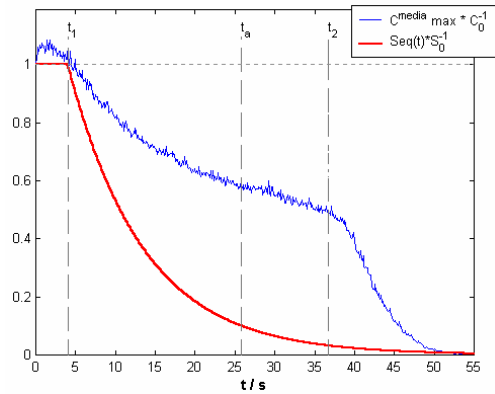
Si bien a la luz de los perfiles de concentración mostrados en los gráficos anteriores (*i.e.*, Gráfico 5-26 y Gráfico 5-27) es evidente que el cambio en las dimensiones del bolo de muestra no sigue la misma tendencia que el cambio de las dimensiones del cilindro equivalente (*v.g.*, mientras en un caso su largo aumenta en el otro disminuye), es interesante tratar de obtener relaciones, ya que ambos se ajustan al perfil de las curvas experimentales. Para ello, se procedió a realizar el ajuste de la curva simulada con el modelo y a vincular los parámetros del mismo con propiedades del bolo simulado.

Las variables operacionales escogidas ($a = 0.025$ cm, $L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹) responden al criterio de que la longitud del reactor sea lo suficientemente grande como para generar la mayor información temporal del proceso de dispersión dentro del

tubo. El detector virtual utilizado es el ICDv-2, ya que ha mostrado ser el que mejor se ajusta a las curvas experimentales.

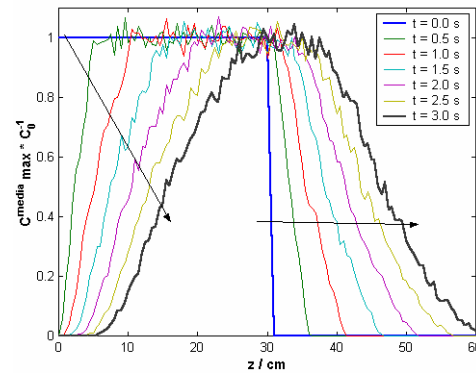
El ajuste del modelo a los datos simulados presenta prácticamente la misma bondad que la mostrada en el caso del ajuste a datos experimentales (Capítulo 4). Al igual que lo presentado en dicho Capítulo, existe una correlación directa entre t_2 y t_R y entre el t_a calculado a través del modelo y el t_a simulado. También existe una concordancia excelente entre el ancho del pico calculado a través del modelo y el inferido a través del perfil puntual obtenido con el detector óptico virtual (Celda 1). Queda entonces analizar y comparar las funciones $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$ del cilindro con las propiedades del bolo de muestra: la concentración media del bolo y longitud, respectivamente.

El Gráfico 5-36 muestra, en función del tiempo, la variación de $S_{eq}(t)$ (normalizada por la superficie de la sección transversal del tubo) y la concentración de la rodaja que presenta máxima concentración media (normalizada por la concentración inicial, $C_{media}^{max} \cdot C_0^{-1}$). Como puede verse, existe una correlación directa entre t_l y el tiempo en que la concentración media máxima en una rodaja deja de ser igual a la concentración inicial. Desde este punto de vista, el momento en donde comienza la reducción del radio del cilindro equivalente refleja una propiedad interesante del bolo de muestra.



$L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹,
 $D_m = 5 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹

Gráfico 5-36: $S_{eq}(t)$ y concentración máxima en función del tiempo



$l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹, $D_m = 5 \cdot 10^{-5}$ cm² s⁻¹
 Nota: Las flechas indican el paso del tiempo en intervalos de 0.5 s

Gráfico 5-37: C_{media}^{max} máxima en función de la coordenada longitudinal

En el Gráfico 5-36 puede observarse un incremento de la concentración media máxima (normalizada por la concentración inicial) por encima de 1, que se debe a un artefacto de la simulación causado por el ruido estocástico (como fuera mencionado al discutir el Gráfico 5-13). Este ruido se hace evidente si se grafica la concentración máxima media en función

de la posición longitudinal ($z = 0$, parte trasera del *loop*) a diferentes intervalos de tiempo, como se muestra en el Gráfico 5-37.

Un hecho muy interesante de este último gráfico, es observar cómo disminuye la porción del fluido cuya concentración media es cercana a la inicial. Este gráfico está en concordancia con lo discutido en el Capítulo 2: el pulso de muestra puede ensancharse sólo hasta aproximadamente el doble de su longitud inicial sin que el D (o el IDQ) se aparten de la unidad. Estrictamente hablando, se puede afirmar ahora que, para cualquier sistema en flujo monolínea, a todo t mayor a t_1 los coeficientes D e IDQ serán mayores que la unidad.

En el Gráfico 5-36 se presenta también la curva $S_{eq}(t)$ (normalizada por S_0) calculada a través de los parámetros ajustados. Puede verse que el perfil que sigue esta curva es similar al de la curva $C^{media}_{max} \cdot C_0^{-1}$ hasta $t = t_2$, pero con un grado de decaimiento mayor. Cabe aclarar que no se obtienen curvas de concentración media máxima vs t significativamente diferentes, si éstas se calculan sólo con los anillos centrales o sólo con los cercanos a la pared (obviamente en cada caso, el segmento que produce la concentración máxima es diferente debido al estiramiento axial de la muestra). Por este motivo, puede decirse que la función $S_{eq}(t)$ no está relacionada directamente con esta curva y además, puede entenderse por qué el coeficiente SPDQ (Capítulo 3) brinda valores significativamente mayores que el IDQ.

Para entender estas diferencias, se debe recordar la relación existente entre la conductividad específica de una rodaja o segmento y la proporción de moléculas de dieléctrico:

$$\kappa_{segmento} = \kappa_{H_2O} \cdot (prop_{H_2O}) + \kappa_{HNO_3} \cdot (1 - prop_{H_2O}).$$

Ecuación 5-19

La conductancia de todo el sistema se calcula como la sumatoria de las inversas de las conductancias de cada segmento. De esta forma, como se trata de una suma de inversas, la conductividad total estará determinada principalmente por la rodaja con menor conductividad, es decir, aquella que contenga la proporción de H_2O (que puede escribirse como $C \cdot C_0^{-1}$) más cercana a 1. Obviamente la disminución de $S_{eq}(t)$ está directamente relacionada con el incremento marcado de G^* , relacionado a su vez con la mayor conductividad que tiene el ácido nítrico comparado con el agua ($\kappa_{HNO_3} \gg \kappa_{H_2O}$). Luego, $S_{eq}(t)$ tiene que estar representando la proporción de la conductividad debida al dieléctrico, normalizada por la conductividad de la rodaja que dentro del sistema, presente la máxima concentración de muestra (máxima $prop_{H_2O}$):

$$S_{eq} \propto \frac{G_{H_2O}}{G_{segmento}} = \frac{\kappa_{H_2O} \cdot (prop_{H_2O})}{\kappa_{H_2O} \cdot (prop_{H_2O}) + \kappa_{HNO_3} \cdot (1 - prop_{H_2O})} = \frac{1}{1 + \frac{\kappa_{HNO_3}}{\kappa_{H_2O}} \cdot \frac{(1 - prop_{H_2O})}{prop_{H_2O}}}$$

Ecuación 5-20

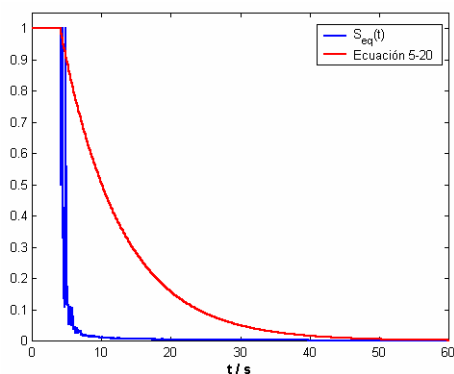
Esto es análogo a postular que la conductividad equivalente del sistema estará dada por el segmento cuya resistencia sea máxima y considerar que el resto de los segmentos poseen prácticamente la misma conductividad que el *carrier*. Bajo este punto de vista, la conductividad equivalente del sistema puede calcularse como:

$$G^*(t) = \frac{1}{R^{\max}(t) + \frac{(num_{seg} - 1) \cdot largo_{seg}}{\kappa_{HNO_3}} \cdot \frac{(L+l)}{\pi \cdot a^2}} \cdot \frac{(L+l)}{\kappa_{HNO_3} \cdot \pi \cdot a^2}$$

$R^{\max}(t)$ = resistencia del segmento que posee la menor conductancia, num_{seg} = número de segmentos en que se divide el tubo, $largo_{seg}$ = largo de cada segmentos

Ecuación 5-21

Con estas ecuaciones es posible comparar la forma de las curvas establecidas por el modelo ($S_{eq}(t)$ y $G^*(t)$ (o ICDv-2)) con la calculada teniendo en cuenta la curva $C^{\max}_{media} \cdot C_0^{-1}$ (Gráfico 5-38 y Gráfico 5-39, respectivamente). De estos gráficos puede concluirse que, a partir del instante en que $C^{\max}_{media} \cdot C_0^{-1}$ es menor que 1, la respuesta del sistema integral no depende sólo de la rodaja más concentrada del sistema sino de una propiedad media del mismo. Esto se mostrará a continuación, luego de analizar brevemente la elongación del pulso en función del tiempo.



$L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹

Gráfico 5-38: Comparación de S_{eq} con la conductancia del segmento del sistema con máxima concentración de muestra

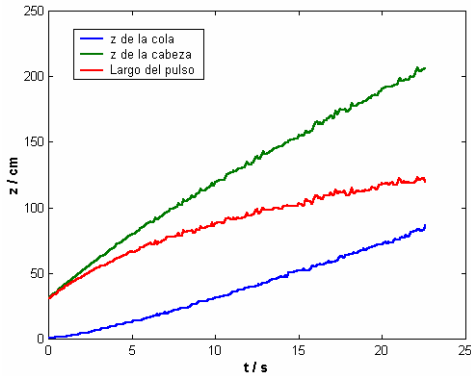


$L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹

Gráfico 5-39: Efecto del cálculo de G^* a través del segmento más concentrado

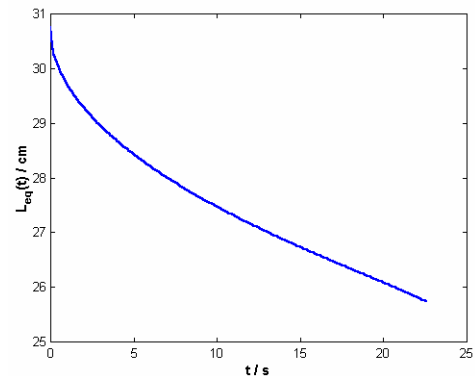
Como es de esperar, la simulación también permite evaluar la variación de la longitud del pulso inyectado a medida que transcurre el tiempo. Más aún, este parámetro se obtiene por diferencia entre la posición de la cabeza y la cola de la muestra, permitiendo evaluar la velocidad de avance de cada una de estas porciones (Gráfico 5-40) y la del centro de masa del bolo de muestra.

Se observa que el ancho de dicho bolo es una función monótonamente creciente con el tiempo, aunque su mayor grado de crecimiento ocurre en los instantes posteriores a la inyección, puesto que la velocidad de avance de la cabeza de la muestra es máxima y la de la cola es mínima. Se puede concluir que al relacionar Δt_b con t (Capítulo 2), se encontrarán relaciones diferentes dependiendo del tiempo al que se realice la determinación (a modo de ejemplo, si se hace la regresión log-log de la tasa de crecimiento de la curva roja del Gráfico 5-40 se obtiene que $\Delta t_b \propto t^{0.65}$ ($R^2 = 0.9930$), pero si se toman los puntos para $t > 2$ s, $\Delta t_b \propto t^{0.60}$ ($R^2 = 0.9993$)). De estas curvas (y de sus derivadas) se pueden obtener expresiones fenomenológicas para cada una de estas variaciones.



$L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹
Nota: Las flechas indican el paso del tiempo en intervalos de 0.5 s

Gráfico 5-40: Posición longitudinal del bolo de muestra



$L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹

Gráfico 5-41: $L_{eq}(t)$ en función del tiempo

Una de las grandes diferencias que sobre este tópico asume el modelo, es que la longitud equivalente del cilindro disminuye en lugar de aumentar, como muestra el Gráfico 5-41. Es evidente, a partir de estas observaciones, que no existe correlación directa entre $S_{eq}(t)$, $L_{eq}(t)$ y las propiedades del bolo de muestra como la concentración y longitud de pulso inyectado.

Sin embargo, como el modelo ajusta de forma adecuada la curva ICM obtenida a través de la simulación, se puede plantear la siguiente igualdad:

$$G^* = \frac{1}{1 + \frac{L_{eq}(t)}{L+l} \cdot \left(1 + \frac{S_0}{S_0 - S_{eq}(t)}\right)} = \frac{1}{\kappa_{HNO_3} \cdot \frac{largo_{seg}}{(L+l)} \cdot \sum_i^{num_{seg}} \frac{1}{\kappa_{segmento_i}(t)}}$$

Ecuación 5-22

donde la conductancia específica del segmento i se calcula a través de la Ecuación 5-19. La Ecuación 5-22 muestra claramente la naturaleza fenomenológica del modelo, ya que, si bien explica la forma de las curvas ICM, no encuentra una correlación directa con propiedades del bolo de muestra. No obstante, al analizar esta ecuación puede establecerse que $L_{eq}(t)$ refleja la cantidad de segmentos (largo del bolo de muestra) que poseen una conductancia significativamente diferente a la que se obtendría si los mismos estuviesen llenos solamente con la solución *carrier*. Esto puede demostrarse sencillamente si se nota que los denominadores de la Ecuación 5-22 deben ser iguales, como se explica a continuación:

Los segmentos en que se dividió el sistema pueden ser clasificados en dos clases: segmentos tipo 1, con conductividad igual a la del *carrier* y segmentos tipo 2, todos los restantes, es decir, todos los que contienen una porción de muestra. El número total de cada tipo de segmento (num_{seg1} y num_{seg2} respectivamente) y la conductividad específica de cada segmento de tipo 2 son dependientes del tiempo. Luego, el término de la derecha de la Ecuación 5-22 cumple con:

$$\kappa_{HNO_3} \cdot \frac{largo_{seg}}{(L+l)} \cdot \sum_i^{num_{seg}} \frac{1}{\kappa_{segmento_i}(t)} = \frac{largo_{seg}}{(L+l)} \cdot \sum_{i=1}^{num_{seg1}} \frac{\kappa_{HNO_3}}{\kappa_{segmento_{i1}}} + \frac{largo_{seg}}{(L+l)} \cdot \sum_{j=1}^{num_{seg2}} \frac{\kappa_{HNO_3}}{\kappa_{segmento_{j2}}}$$

Ecuación 5-23

Teniendo en cuenta que la conductividad específica de los segmentos de clase 1 es igual a κ_{HNO_3} , la primera sumatoria del término de la derecha de la Ecuación 5-23 es igual a num_{seg1} . Además, como $largo_{seg} \cdot num_{seg1} = L + l - largo_{seg} \cdot num_{seg2}$, la Ecuación 5-23 puede reducirse a:

$$\frac{(L+l) - largo_{seg} \cdot num_{seg2}}{(L+l)} + \frac{largo_{seg}}{(L+l)} \cdot \sum_{j=1}^{num_{seg2}} \frac{\kappa_{HNO_3}}{\kappa_{segmento_j}} = 1 + \frac{num_{seg2} \cdot largo_{seg}}{(L+l)} \cdot \left(\frac{\sum_{j=1}^{num_{seg2}} \frac{\kappa_{HNO_3}}{\kappa_{segmento_j}}}{num_{seg2}} - 1 \right)$$

Ecuación 5-24

Nótese que el término de la sumatoria dividido el número de segmentos de tipo 2 es un promedio de la relación entre la conductividad específica del *carrier* y la conductividad

específica de cada segmento tipo 2. De esta forma, al reemplazar la Ecuación 5-24 en la Ecuación 5-22 se obtiene la relación de $L_{eq}(t)$ con el número de segmentos que contienen al pulso inyectado descripta anteriormente y se relaciona también la conductividad media de los segmentos con $S_{eq}(t)$.

Por otro lado, esta ecuación puede vincularse también con el modelo alternativo planteado en el Apéndice 1. Este modelo considera que la muestra ocupa un cilindro de igual radio que el del tubo utilizado (es decir de sección S_0), de largo variable ($L_{eq}(t)$), cuya conductividad específica (κ_{eq}) varía en función del tiempo y está determinada por la concentración equivalente $C_{eq}(t)$ de dicho cilindro. La ecuación que vincula la conductividad equivalente en función de estos parámetros es:

$$G^*(t) = \frac{1}{1 + \frac{L_{eq}(t)}{L+l} \cdot \left(\frac{\kappa_{carrier}}{\kappa_{eq}(t)} - 1 \right)}$$

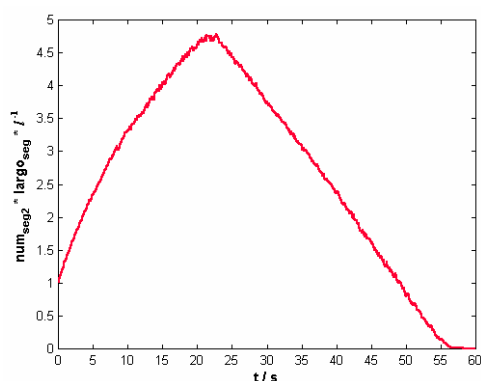
Ecuación 5-25

Como puede observarse, existe una concordancia directa de la ecuación para $G^*(t)$ obtenida con este modelo y la Ecuación 5-24. La Tabla 5-9 resume comparativamente las igualdades que se pueden establecer entre los términos que multiplican al factor $L_{eq}(t) \cdot (L+l)^{-1}$ en las ecuaciones deducidas para los distintos modelos y el detector ICDv-2.

<i>Modelo 1</i>	<i>Modelo 2</i>	<i>Simulación (ICDv-2)</i>
$1 + \frac{S_0}{S_0 - S_{eq}(t)}$	$\frac{\kappa_{carrier}}{\kappa_{eq}(t)} - 1$	$\frac{\sum_{j=1}^{num_{seg2}} \frac{\kappa_{HNO_3}}{\kappa_{segmento_j}}}{num_{seg2}} - 1$

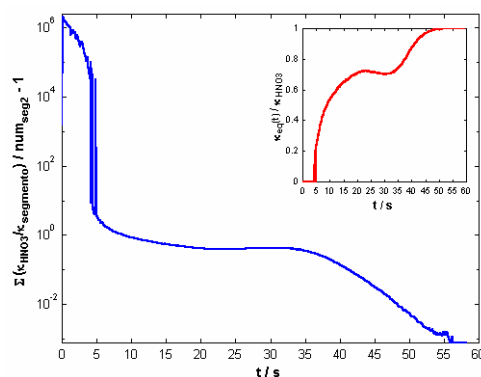
Tabla 5-9: Igualdades que se establecen entre los modelos y la simulación

La ecuación del ICDv-2 está compuesta por dos expresiones que varían en función del tiempo: el número de segmentos tipo 2 y la conductividad de dichos segmentos. La variación del número de segmentos se muestra (normalizada por la cantidad de segmentos que ocupa la muestra inicialmente) en el Gráfico 5-42. Puede observarse claramente que tal variación está directamente relacionada con la longitud del pulso de muestra dentro del sistema: se incrementa inicialmente (Gráfico 5-40) y disminuye casi lineal desde el momento en que la muestra comienza a salir del sistema ($t_a \approx 22$ s).



$L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹,

Gráfico 5-42: Variación del número de segmentos tipo 2 en función del tiempo de simulación



$L = 190$ cm, $l = 30.75$ cm, $a = 0.05$ cm, $q = 0.66$ cm³ min⁻¹,

Gráfico 5-43: Perfil de la ecuación de la derecha de la Tabla 5-9 y de $\kappa_{eq}(t)$ en función del tiempo de simulación

El Gráfico 5-43 muestra el perfil obtenido para la ecuación del ICDv-2 (Tabla 5-9) en función del tiempo de simulación. Se observa que tal perfil disminuye monótonamente en función del tiempo, presentado dos cambios bruscos, los cuales se corresponden con la disminución de la conductancia de los segmentos más concentrados del pulso de muestra (nótese la estrecha relación con el Gráfico 5-38, para $t < t_i$ (≈ 4 s)) y con la salida de la porción central de la muestra del sistema.

Más aún, considerando las igualdades planteadas, es posible calcular la variación de $\kappa_{eq}(t)$ como se muestra en el *inset* de dicho gráfico. Se observa un perfil de variación muy similar al de la curva $G^*(t)$, siendo la mayor diferencia la pequeña disminución en $\kappa_{eq}(t)$ cuando la muestra comienza a salir del sistema. Esta diferencia responde a la variación de la concentración media del pulso, puesto que la concentración media de un segmento de la primera sección de la cabeza de la muestra es menor que el de una porción central del mismo (ver Gráfico 5-27): al salir del sistema una porción poco concentrada del bolo de muestra, la concentración media dentro del mismo aumenta y la conductividad específica equivalente disminuye consecuentemente.

Estos resultados muestran la necesidad de estudiar en profundidad el ajuste del modelo 2 a los datos experimentales, ya que los perfiles simulados obtenidos ayudarán en la búsqueda de las funciones matemáticas que modelen exitosamente las funciones $L_{eq}(t)$ y $\kappa_{eq}(t)$. Esta posibilidad, que apareció en la etapa final de la ejecución de este trabajo, no será explotada por razones de extensión de la misma y del tiempo necesario para su implementación. Sin embargo, como estas funciones se relacionan directamente con propiedades del bolo de muestra, los parámetros del nuevo modelo tendrán un significado físico directo y no

fenomenológico. El autor asume como una “asignatura pendiente” su estudio y se propone encararlo como extensión natural del presente manuscrito.

Cell-DEvS

Con el objeto de simular los perfiles de concentración de una sustancia dentro del sistema FIA a través de las propiedades macroscópicas de la misma (en vez de simular el movimiento individual de las moléculas) se propuso evaluar la potencialidad de un formalismo de simulación denominado Cell-DEvS.

“DEvS” (*Discrete Events Systems specification*) es un formalismo para la simulación de eventos discretos propuesto por Zeigler¹⁶⁷. “Cell-DEvS”¹⁶⁸, Wainer, 2001 #183 es el paradigma que extiende el formalismo DEvS con el objetivo de mejorar la definición de modelos celulares. Un modelo celular autómatas, como el Cell-DEvS, consiste en un espacio n-dimensional de celdas, cada una con un valor real, que se actualiza siguiendo una regla de transición local. Este proceso de actualización se lleva a cabo simultáneamente y sincronizadamente por la interfase del modelo, utilizando el valor de la celda y los valores de un conjunto predefinido de celdas cercanas denominadas vecindad (Figura 5-13).

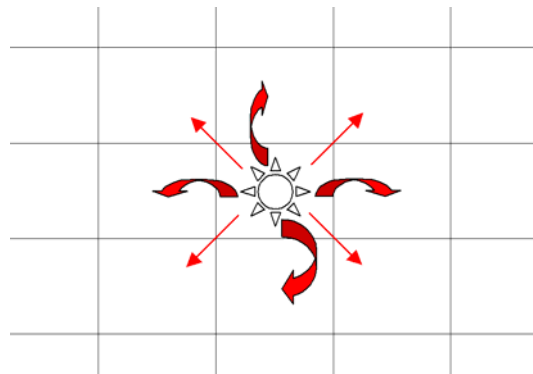


Figura 5-13: Cell-DEvS, vecindad de una celda

Cada vez que una celda cambia su estado, envía un evento de cambio de estado a todos sus vecinos. En líneas generales, cada celda usa un conjunto de N entradas (generadas por su vecindad) para calcular su estado futuro. Cada entrada es tomada por la interfase del modelo y es utilizada para activar la función de transición local. De esta forma al recibir el nuevo valor, se activa en cada celda la función de transición local para calcular su futuro estado, que se informará a sus vecinos luego de una demora definida. Como la celda tiene dimensiones finitas, se debe definir para las celdas del borde un comportamiento diferente

al resto de las celdas del espacio, o alternativamente, generar un espacio cerrado conectando las celdas opuestas del espacio (*i.e.*, principio con final).

Las simulaciones fueron realizadas utilizando NCD++¹⁶⁹, una herramienta informática que permite la implementación de los aspectos teóricos y de los mecanismos de simulación del formalismo Cell-DEvS. Los parámetros del modelo (*v.g.*, el tamaño y número de celdas, el tipo de borde y el comportamiento de cada celda a través de las funciones de transición) se programan en el lenguaje propio de dicha herramienta, la cual posee un gran número de funciones y operadores, que pueden consultarse en el documento “ayuda” de la misma¹⁶⁹.

Una función de transición se define como un conjunto de reglas, cada una de las cuales consta de tres expresiones:

$$\{\text{VALOR}\} \{\text{DEMORA}\} \{\text{CONDICIÓN}\}$$

Al producirse el cambio del valor de una celda, ésta genera un evento de cambio que es tomado por cada celda vecina, las cuales disparan un proceso de evaluación de las reglas para calcular el nuevo valor de la celda. La semántica es la siguiente: comenzando por la primer regla, se evalúa la expresión CONDICIÓN. Si ésta es satisfecha, el nuevo valor de la celda es establecido evaluándolo a través de la expresión VALOR. El valor de la celda cambiará luego de la DEMORA establecida, momento en el cual envía su “mensaje de salida” hacia todos sus vecinos. Si la CONDICIÓN no es válida, la siguiente regla es evaluada, repitiéndose este proceso hasta que la regla sea satisfecha. Si en ninguna regla se satisface la CONDICIÓN, la simulación se interrumpe.

Aplicando el modelo Cell-DEvS al ICM

Al igual que en el caso del *random walk*, la aplicación de Cell-DEvS a un sistema en flujo responde a la necesidad de ganar una mayor compresión sobre los cambios en los perfiles de concentración dentro del sistema y, en el caso del ICM, para brindar mayor evidencia sobre la generación de su perfil. Para poder simular el sistema a través del Cell-DEvS, se dividió al tubo en celdas, donde cada una representa una sección cilíndrica del mismo y el VALOR de la celda corresponde a la concentración de HNO_3 en esa sección. Inicialmente, a aquellas celdas que representan el *loop* de inyección se les asigna un valor 0.0 M y a las del reactor un valor de 0.8M.

Para estandarizar los sistemas, se fijaron las dimensiones de las celdas en 0.001 cm de alto y 0.1 cm de largo. Para un sistema de $a = 0.025$ cm y $L + l = 20$ cm, significa un espacio celular de 25 filas y 200 columnas, considerando un hemitubo para aprovechar la simetría del mismo y del patrón de velocidad. Por convención, la Fila 0 representa celdas en el centro del tubo, mientras que la Fila 24 corresponde a las celdas en contacto con las paredes del mismo. La Figura 5-14 muestra en gris claro la sección del tubo que es representado por el espacio celular. De acuerdo a la geometría de las celdas y las relaciones establecidas entre ellas, se considera a las mismas como arcos de cilindros.

Pared del Tubo			
...	Fila 24
Centro	Fila 0
...
Pared del Tubo			

Figura 5-14: Relación entre el espacio celular y el tamaño real del tubo

Para poder simular el proceso difusivo-convectivo, la simulación se dividió en dos fases: una fase difusiva y una convectiva, que trabajan en paralelo. Esta es la parte más delicada del proceso y aún hoy se está trabajando para mejorarla. El problema es que, en el estado actual del desarrollo de la herramienta NCD++, no es sencillo ejecutar reglas de transición en paralelo. Para salvar este inconveniente se debe reestructurar dicha herramienta, proceso que se está llevando a cabo y cuyos resultados seguirán al trabajo de investigación que el autor planea para el futuro.

Para evaluar la potencialidad de esta metodología se explotó la capacidad de la herramienta para incluir generadores externos de eventos, los cuales permiten interrumpir momentáneamente la evaluación de las reglas. De esta forma, se definió una regla de transición por omisión para simular el transporte y todas las celdas fueron conectadas a un generador externo que envía, cada cierto intervalo de tiempo, un evento que dispara la ejecución de una transición diferente que simula la fase difusiva. En otras palabras, cada celda tiene asociadas dos funciones de transición: una para la convección y otra para la difusión. La función de transición por defecto es la de convección, siendo la de difusión solamente activada al recibir un evento externo de difusión. En el Apéndice 2, se encuentra la manera de definir estas reglas en el lenguaje NCD++. Por ejemplo, las reglas de la función transporte son :

VALOR: { (0,-1) } // Fija el valor de la celda vecina de la izquierda

DEMORA: { LongitudCelda / (umax * (1 - power(cellPos(0) * AltoCelda + AltoCelda / 2, 2) / a^2)) * 1000 }

CONDICIÓN: { cellpos(1) != 0 }

La expresión CONDICIÓN establece que la regla se debe aplicar a todas las celdas, excepto a aquéllas que ocupan la columna 0. La expresión VALOR indica que la celda tomará el valor de su vecina izquierda, y la expresión DEMORA dice que se debe demorar la salida durante un período equivalente al tiempo que tarda una partícula en desplazarse a lo largo de la celda por convección. Esta expresión es dependiente de la distancia de la celda al centro del tubo, ya que la velocidad lineal de flujo es dependiente de la misma: cuanto más cercana del centro se encuentre la celda, menor será la demora. Esta demora se maneja a través de un reloj interno que posee cada celda, el que al transcurrir el tiempo establecido, ejecuta la regla y vuelve a cero para comenzar un nuevo ciclo.

Para activar la función de difusión, se genera periódicamente un evento de difusión cuya frecuencia depende del coeficiente de difusión de la sustancia. La función de difusión promedia el contenido de las celdas vecinas en la dirección radial (no axial) para obtener la nueva concentración. Para calcular la frecuencia difusiva, se calculó el tiempo necesario para el que se puede considerar que la mezcla de dos celdas contiguas es completa, basándose en el camino libre difusional medio discutido para el método de *random walk* (Capítulo 2). La herramienta de simulación presentó problemas en este punto, dada su dificultad para manejar situaciones en las que los volúmenes de cada celda (representadas por arcos de cilindro) se hacen distintos conforme se aleja del centro del tubo en dirección radial. Si bien se modificó parcialmente la herramienta para solucionar este inconveniente, se debe continuar trabajando en su perfeccionamiento. En el Apéndice 2 se muestran las reglas definidas en términos del lenguaje de la herramienta NCD++.

Para cada sistema simulado, se fijó el tiempo final de simulación y se guardó la información del espacio celular cada 100 ms. A través de esta información, se pueden construir los perfiles de concentración y obtener las curvas G^* vs t utilizando los mismos detectores virtuales discutidos anteriormente. Para este método, la conductancia de cada celda se calculó a través de la Ecuación 5-26.

$$G_{cell} = \frac{1}{R_{cell}} = G_{HNO_3} + G_{H_2O} = \frac{Area_{cell}}{Length_{cell}} (\kappa_{HNO_3} \cdot [HNO_3] + \kappa_{H_2O})$$

Ecuación 5-26

Los resultados obtenidos se mostrarán en comparación con el método de *random walk*.

Comparación entre los métodos de simulación utilizados

En las condiciones de contorno en que se llevaron a cabo las simulaciones a través de cada método se encontró que en promedio, para un mismo sistema, el tiempo consumido a través de Cell-DEvS es la mitad que el consumido utilizando los algoritmos *random walk* generados en MatLab®. Sin embargo, esta mayor eficiencia no puede ser asignada directamente al método de simulación, ya que no fueron evaluadas en la misma computadora ni en la misma plataforma operativa. Hasta el momento, la versión de NCD++ para MS-Windows® no permite utilizar ciertas funciones que se requieren para generar los resultados de la simulación y no existe una versión comercial de MatLab® para Linux®, (que es el sistema operativo necesario para ejecutar la herramienta NCD++).

El método Cell-DEvS no incluye ninguna etapa de cálculo con números aleatorios, lo que hace que se obtengan exactamente los mismos resultados cuando se repiten simulaciones en idénticas condiciones de contorno. En consecuencia, se obtienen perfiles de concentración uniformes, como se muestra en el Gráfico 5-44. Esta uniformidad y ausencia de aleatoriedad se traduce en perfiles puntales y conductimétricos carentes de “ruido” estocástico, con lo cual el promediado de simulaciones sucesivas no tiene sentido.

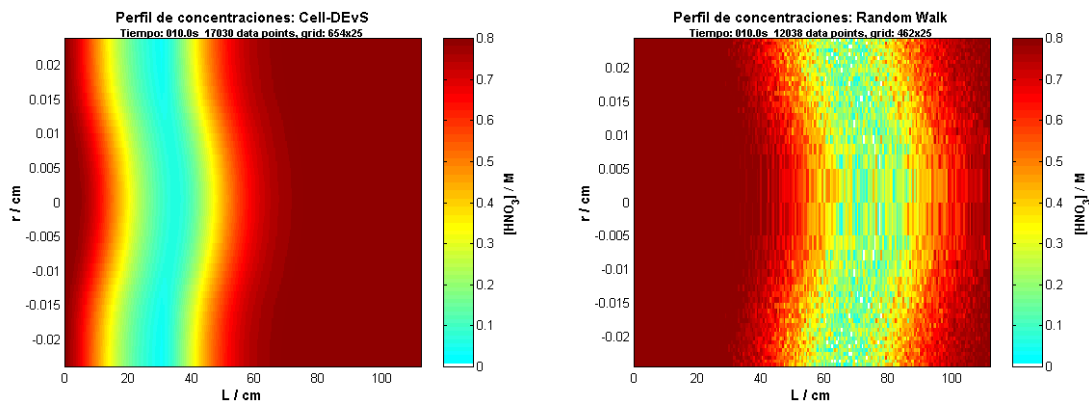


Gráfico 5-44: Comparación de los perfiles de concentración obtenidos por Cell-DEvS y *Random walk*

Para disminuir la varianza de los perfiles en *random walk* se debe aumentar el número de moléculas simuladas, lo que incrementa proporcionalmente el tiempo de total de simulación. En cambio, las dimensiones del modelo celular escogidas para Cell-DEvS muestran ser adecuadas y no se considera necesario aumentar su resolución, con lo cual no se modifica el tiempo de simulación requerido.

Sin bien estas cualidades parecen fortalezas del método Cell-DEvS, nótese que obliga a la ausencia total de errores en el diseño para no producir errores sesgados. Un claro ejemplo es la simulación de la fase difusiva. Ésta supone que cada cierto intervalo de tiempo se puede decir que la concentración de dos celdas contiguas se homogeniza debido a la interdifusión. Para ello, se calcula el camino libre medio difusional y el tiempo necesario para que una molécula del centro de la celda pueda llegar al centro de la celda contigua superior e inferior (en la dirección radial). Para corregir las diferencias de volúmenes de las celdas, se supuso que esta homogenización puede calcularse como:

$$C_{celda_1y2} = \frac{C_1 \cdot V_1 + C_2 \cdot V_2}{V_1 + V_2}$$

Los subíndices 1 y 2 indican la Concentración y el Volumen de las celdas vecinas

Ecuación 5-27

Obviamente este cálculo depende fuertemente de la frecuencia difusiva escogida. Un problema adicional que posee la versión actual de la herramienta NCD++ es que, cuando una celda recibe el evento externo de difusión, vuelve a cero su reloj interno. De esta forma, no se acoplan adecuadamente las reglas convectivas y los eventos difusivos, porque, por ejemplo, si una celda debe ejecutar la función transporte cada 5 ms y al transcurrir 4 ms desde la última ejecución recibe un evento difusivo, debe esperar otros 5 ms para ejecutar la regla de transporte (en vez de 1 ms) porque su reloj interno fue llevado a cero. Esta falencia de la versión actual de la herramienta, llevó a que en la actualidad se esté diseñando la reprogramación de la misma. Obsérvese que la frecuencia convectiva que realmente se utiliza es diferente a la que se debería ejecutar, lo que en otras palabras significa que la velocidad media del fluido se altera (ver Gráfico 5-44). Aún más, si se fija una frecuencia difusiva muy alta, la función convección nunca llega a ejecutarse para aquellas celdas cuya frecuencia convectiva es menor que la difusiva: en estas celdas sólo hay difusión.

Dado este inconveniente, carece de sentido realizar un análisis de la bondad de predicción de ésta simulación, pero es de esperar que una vez realizados los ajustes mencionados, la misma pueda ser utilizada con este fin. Tal es así, que en el Gráfico 5-45 se muestra el perfil de concentraciones dentro del tubo en $t = 0$ (inyección) y en $t = 7.5$ s, instantes en los cuales se ha marcado con línea negra, el perfil esperable en ausencia de difusión. Como puede verse, la velocidad simulada del bolo de muestra resulta efectivamente menor, porque muchas reglas de transporte no son ejecutadas durante la simulación debido a las dificultades descriptas más arriba. Sin embargo, al realizar la simulación anulando la fase

difusiva (*i.e.*, anulando el generador externo) se predice exactamente el perfil convectivo marcado en líneas negras en dicho gráfico.

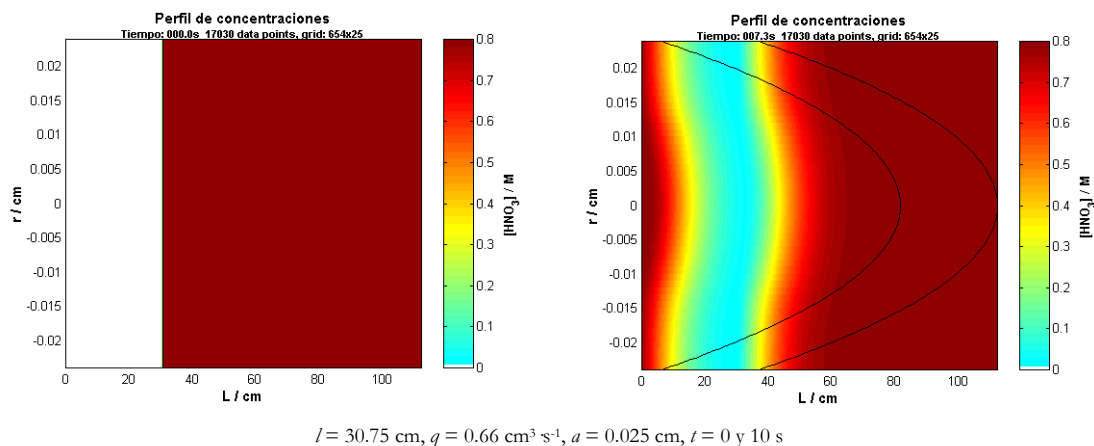


Gráfico 5-45: Perfil de concentración obtenidos por Cell-DEvS a dos tiempos diferentes.

Los perfiles conductimétricos integrados y los ópticos y conductimétricos puntuales obtenidos a través de Cell-DEvS no tienen fluctuaciones, pero no serán presentados puesto que son comparables con los obtenidos experimentalmente o los simulados por *random walk*. Cabe destacar que se encuentra la misma respuesta para los detectores ICDv-2 e ICDV-3, puesto que los problemas que causa el peso de una molécula en la conductividad de la celda y que afectan drásticamente la respuesta del ICDv-3, son eliminados con este método de simulación. Por otro lado, como este método trabaja con la concentración de cada celda, el cálculo del aporte de una reacción química es fácilmente incorporable. Estos hechos alientan a modificar la herramienta de simulación para poder hacer uso del Cell-DEvS en sistemas en flujo.

Conclusiones

La simulación del comportamiento de un soluto inyectado en un flujo continuo de un portador brinda evidencias sobre el proceso dispersivo y sobre la influencia de las distintas variables operacionales en el proceso de redistribución de masa. En este capítulo se analizaron y aplicaron dos técnicas diferentes: *Random walk* y Cell-DEvS. Estas técnicas se aproximan al problema desde diferentes ópticas, ya que la primera se basa en el movimiento microscópico y la extrapolación de esta dimensión a una propiedad macroscópica, mientras que la otra modela el intercambio de propiedades macroscópicas (en este caso la concentración a través del transporte de masa) entre celdas contiguas con reglas preestablecidas.

Un punto importante común a ambas técnicas, es la simulación del comportamiento del detector conductimétrico, para lo que se plantearon diferentes modelos de respuesta. En todos los casos, la estrategia se basó en seccionar el tubo en segmentos y anillos y combinar las resistencias individuales de los elementos del fluido, según estos se encontraran en paralelo o en serie. El mejor modelo para la respuesta experimental es el ICDv-3, que considera al tubo FIA como un conjunto de cilindros concéntricos cuyo largo es igual al largo de sistema. Para calcular la resistencia del cilindro asume a la resistencia de las celdas como resistencias en serie. La conductancia del sistema se calcula considerando que cada cilindro se comporta como una resistencia en paralelo.

Otro modelo viable (el ICDv-2) calcula la conductividad media dentro de un mismo segmento y la conductancia del sistema queda determinada por la combinación en serie de la resistencia de cada cilindro. Este modelo es adecuado sólo cuando se genera un estiramiento axial del pulso simulado en función de tiempo.

Los resultados obtenidos mediante *random walk* son satisfactorios cuando se los compara con las curvas experimentales y otorgan información útil para la predicción de perfiles ICM, si bien el punto más delicado es que este modelo requiere obtener información sobre una propiedad macroscópica a través de propiedades microscópicas del sistema. Los diversos aspectos teóricos en que se basa el modelo se analizaron en profundidad y se mejoraron significativamente los algoritmos de inyección y transporte. Se señalan a continuación los estudios realizados más relevantes que condujeron a estas mejoras:

- Se generó un algoritmo de inyección que brinda una distribución uniforme en las direcciones axial y radial.
- Se consideró una distribución normal para los “saltos” difusivos y se evaluaron diferentes interacciones con la pared.
- La inclusión del tipo de rebote sobre la pared del tubo no muestra tener un efecto marcado ni en los perfiles de concentración ni en las curvas ICM.
- El cálculo de la velocidad convectiva tiene una marcada influencia en los resultados obtenidos, por lo que es preciso evaluarla a lo largo de la trayectoria del salto. Para esto, pueden utilizarse indistintamente el promedio de la velocidad antes y después del salto o la integral en la trayectoria, ya que no presentan diferencias significativas cuando el salto difusional es pequeño. La primera opción es más fácil y rápida de calcular.

- El número total de moléculas es un factor crítico: a mayor número se obtiene un mejor ajuste, ya que se minimiza el peso que cada molécula individual tiene en el cálculo de la concentración en cada celda. Este método es muy sensible al ruido estadístico, pero el promedio de los resultados de varias simulaciones es útil para minimizar esta variación.

El método Cell-DEvS se aplica por primera vez al perfil de distribución de masa en un sistema FIA, por lo que se trabajó en conjunto con el Lic. A. Tróccoli como complemento de su tesis de licenciatura. Este método es más atractivo que el *random walk*, ya que trabaja directamente con propiedades macroscópicas. Se asume que cada celda transmite su valor a sus vecinas y en base a estos valores se calcula, a través de reglas de transición, el aporte convectivo y difusivo del transporte. En el estado actual del desarrollo de la herramienta de simulación, el evento difusivo debe ser generado externamente y su acoplamiento debe ser optimizado. Sobre este punto se seguirá trabajando en el futuro.

Un hecho que revelan las simulaciones es que no existe una variación significativa de la cantidad de moléculas (o sustancia) en una misma línea de campo como se había supuesto, sino que tiende a ser más o menos constante. Esto significa que la muestra viaja por el tubo ocupando toda su superficie y, por otro lado, que la difusión radial permite suponer que el gradiente axial de concentraciones es prácticamente independiente de la posición radial (Gráfico 5-44). Desde este punto de vista, el modelo alternativo planteado en el Capítulo anterior, resulta más atractivo para explicar y predecir el perfil ICM, por lo que será estudiado en un futuro próximo.

Otro aporte interesante de ambos métodos es el estudio la influencia de distintas secciones del *manifold* en el proceso de dispersión y, por ende, en la señal obtenida. En este trabajo se mostró un estudio del efecto que provoca la celda de flujo sobre la dispersión, en función de las diferencias existente entre su radio interno y el de la tubería. Se demostró que deben cuidarse las dimensiones de la celda de detección, ya que la misma puede enmascarar el efecto que produce una variable dada del sistema en la dispersión debida a los otros componentes: transporte e inyección. Considerando estos aspectos, los resultados predicen que a igual largo de reactor y *loop*, la dispersión causada por el transporte y la inyección decrece indefectiblemente a medida que disminuye el radio del tubo. Al igual que en el caso de la influencia de la celda de detección, a través de estas simulaciones se podría analizar el efecto de las diferentes formas de inyección vistas en el Capítulo 1 (en tiempo, *tandem stream*, etc.), puesto que la adaptación entre las distintas formas a los fines de simular es

sencilla (p.g., una simulación de la inyección realizada en multiconmutación (*tandem stream*) a través de *random walk* requiere simplemente restringir la posición inicial de las moléculas únicamente a ciertos segmentos). De esta manera, el análisis de la forma más eficiente de inyectar en un sistema FIA (o en multiconmutación) es factible y se llevará a cabo en un futuro próximo.

Capítulo 6

**El ICM en sistemas
en flujo con
reacción química**

Capítulo 6

El ICM en sistemas en flujo con reacción química

Resumen e índice

En este capítulo se aplica el ICM a sistemas en flujo en los que se produce una reacción química de cinética rápida (neutralización ácido-base). Se analiza el efecto de las variables operacionales y las variables químicas sobre el perfil y se correlaciona dicho efecto con los procesos físicos y químicos que ocurren dentro del sistema.

Introducción	365
Aporte de una reacción química a la dispersión en sistemas en flujo.....	365
Aspectos cinéticos básicos de una reacción química: breve resumen	371
El ICM en sistemas con reacción química.....	373
Experimental	374
Instrumental.....	374
Reactivos y Procedimientos	374
Resultados y Discusión.....	375
<i>Performance</i> y respuesta del sistema de medición.....	375
Perfiles característicos	376
Análisis de los perfiles en función de las variables del sistema	378
Modificación cualitativa de las curvas experimentales	378
Velocidad de flujo y Stopped-flow.....	379
Concentración de NaOH	381
Longitud del loop de inyección	381
Geometría del reactor.....	382
Otras experiencias: uso de una base débil.....	383
Conclusiones	386

Introducción

Como se ha discutido en los capítulos anteriores, la importancia del estudio de la dispersión en sistemas en flujo continuo reviste particular importancia por ser éste el proceso responsable de los parámetros de mérito obtenibles: sensibilidad, límite de detección, frecuencia de análisis, etc. Si bien este trabajo doctoral fue enfocado hacia el análisis de una nueva metodología para el estudio de la dispersión física, se mostrará brevemente su extensión al estudio de sistemas donde ocurre una reacción química. Para ello, se revisarán críticamente los aspectos más relevantes del aporte de una reacción química al proceso de dispersión, presentando posteriormente una aplicación del ICM a un sistema de tales características.

Aporte de una reacción química a la dispersión en sistemas en flujo

Como se detalló en el Capítulo 1, el FIA nació como una modificación al análisis por inyección en flujo segmentado por aire. En esta técnica segmentada, el procesamiento de la muestra se lleva a cabo cuando se alcanza el equilibrio químico del sistema. Sin embargo, en FIA no se logra una mezcla homogénea entre muestra y reactivos y pocas veces se alcanza el tiempo necesario para completar la reacción. De hecho, las medidas en FIA son en condiciones de no equilibrio y los procesos que dan origen a las mismas son de origen cinético.

Las primeras aproximaciones al estudio de los efectos de las reacciones químicas en sistemas en flujo fueron realizadas por Ružička y Hansen[Ruzicka, 1978 #9]. Estos autores asumieron que existe una independencia entre los procesos físicos y químicos, concluyendo que el coeficiente de dispersión total es la suma de un término físico y de uno químico ($D_T = D_f + D_q$). De esta forma, los efectos de la dispersión fueron en general encarados como un proceso físico, el cual se trató *in extenso* en el Capítulo 2, mientras que los aspectos químicos se analizaron meramente en términos del tiempo de reacción. Así, el marco teórico del FIA une, pero no combina, la teoría del mezclado de fluidos en flujo con la teoría de cinética química. Esta línea conceptual de los creadores del FIA corrió por carriles paralelos a los estudios realizados por otros investigadores, particularmente, Painton y Mottola[Painton, 1981 #32; Painton, 1983 #31].

En el Capítulo 2 se hizo principal hincapié en el análisis de los factores más relevantes al control de la dispersión, debiéndose considerar: los de carácter instrumental, los relacionados con la dinámica de generación de la señal y los relacionados con los aspectos químicos involucrados. Los aspectos de carácter instrumental no se afectan, en general, por la ocurrencia de una reacción química. Este punto no es válido cuando se perturba el patrón de flujo del sistema, como puede suceder en las celdas de flujo. El análisis de los otros dos aspectos (la conversión de una especie a otra y la redistribución espacial) es más problemático, ya que están interrelacionados.

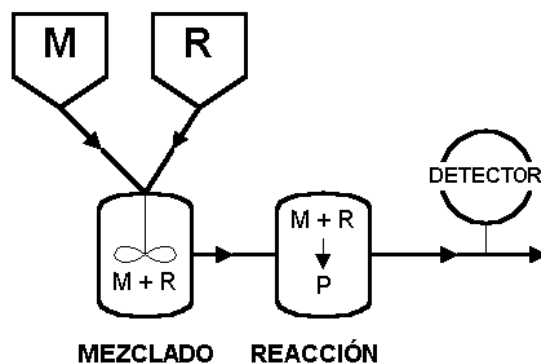
Antes de discutir estos aspectos, se tratará de ilustrar al lector sobre el efecto de la reacción química en la dispersión tal como ha sido informado en la literatura. Brooks *et al.*[Brooks, 1988 #90] (ver Capítulo 2) mostraron cómo el segundo momento estadístico del pico (varianza) se veía afectado en el caso de ocurrir una reacción química (sistemas convencionales, $a = 0.025$ cm). Tanto para reactores en *coil* o rectos, se observó que, a bajas velocidades de flujo (< 0.25 cm³ min⁻¹), el momento estadístico toma valores mayores para sistemas donde ocurre una reacción química, respecto de aquellos similares donde sólo ocurre una redistribución física de la masa inyectada. Los autores adjudican este hecho a que, al disminuir q , el tiempo disponible para la reacción es mayor, siendo la obtención de los productos el factor principal que determina el ancho del pico, superando así la influencia de la dispersión longitudinal provocada por el proceso de dispersión física. Cuando la velocidad de flujo es mayor, la varianza para sistemas sin reacción es prácticamente la misma que para sistemas con reacción química. Se concluye que, cualquiera sea la configuración espacial del reactor, el efecto de la reacción química es mayor a bajas velocidades de flujo, donde el transporte es principalmente difusivo y, a medida que el mecanismo principal de transporte tiende a ser convectivo, dicho efecto tiende a ser despreciable.

Tanto estos resultados como los presentados por Reijn *et al.*[Reijn, 1984 #92] (quienes evaluaron a los reactores *single bead string reactors* (SBSR) para disminuir la dispersión) muestran que para tubos en *coil* o en los SBSR, a flujos mayores que 0.4 cm³ min⁻¹, las respuestas para sistemas con o sin reacción química son idénticas, en tanto la reacción sea rápida. De esta forma, los autores concluyen que “no es esperable una gran influencia de la reacción química en la dispersión en FIA”. Sin embargo, se debe analizar más profundamente este punto, ya que esta conclusión puede ser cierta para reactores empacados que favorecen la mezcla entre reactantes, pero incorrecta para otras

configuraciones. Además, es interesante ver que, en presencia de reacción química y empleando tubos en *coil*, la varianza decrece monótonamente al aumentar q , cuando q es pequeño ($q < 0.25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) y revierte dicha tendencia para flujos mayores, mostrando en estos casos la misma tendencia que los tubos rectos. Nótese que esta observación es equivalente a la de Brooks *et al.*, porque químicamente quiere decir que el pico se ensancha a medida que el tiempo de reacción aumenta (sólo que respecto del tubo recto, en *coil* o SBSR se ensanchará menos). El efecto de la contribución de la reacción química a la dispersión que se observa al disminuir la velocidad de flujo, también fue estudiado por Painton y Mottola[Painton, 1981 #32]. Es interesante remarcar que, para las condiciones en que se observaron picos con hombros (debidos a procesos difusionales, ver Capítulo 2) en sistemas sin reacción química con *manifolds* rectos, estos hombros desaparecen cuando hay reacción química y la varianza se hace menor.[Brooks, 1988 #90]. Esto puede atribuirse a que la reacción química está mejorando la mezcla radial.

Painton y Mottola[Painton, 1983 #31] propusieron el primer modelo conceptual para el estudio de sistemas con reacción química, en el que se indican claramente los dos procesos cinéticos involucrados: mezcla de reactivos y reacción química. La Figura 6-1 muestra ambos procesos (de mezclado y de reacción) de forma consecutiva, ya que, a medida que se produce la mezcla de los reactivos y muestra, puede comenzar a tener lugar la reacción química. Así, la presencia de una reacción química puede alterar los perfiles de concentración en la interfase muestra / *carrier* donde se genera la formación de productos, alterando los procesos difusivos y convectivos. Estos cambios de gradientes alteran el proceso natural de homogenización a través de la transferencia de masa, modificando la frecuencia colisional que gobierna las reacciones químicas e influenciando la cinética de las mismas.

Esta interdependencia será más importante en situaciones lejanas al equilibrio, situación habitual en los sistemas FIA convencionales. En el caso de los analizadores de flujo segmentado será menos relevante, ya que, como se mencionara anteriormente (Capítulo 1), se mide una vez alcanzado el equilibrio.



M = Muestra, R = Reactivos, P = Productos

Figura 6-1: Modelo de Painton y Mottola para el estudio de sistemas con reacción química

En otras palabras, la contribución a la dispersión debida a la presencia de una reacción química, no es un fenómeno independiente del proceso físico. Esto dificulta su análisis, e invita a monitorear la formación del producto en forma continua en el tiempo. No obstante, el autor considera necesario mencionar algunas simplificaciones encontradas en la literatura para abordar este problema. Se recomienda al lector interesado consultar las revisiones existentes en la literatura sobre el tema[Kolev, 1995 #29; DeLon Hull, 1992 #37].

Una de ellas, se basa en considerar que existe una mezcla íntima y completa entre reactivos y muestra *antes* de que estos comiencen a reaccionar. Desde el punto de vista experimental, esta mezcla íntima puede lograrse a través de la utilización de confluencias o cámaras idealmente agitadas (ver Capítulo 1)[Ruzicka, 1988 #88]. Esta alternativa, que se creyó mejoraba la sensibilidad en FIA, redundó en un proceso de dilución como resultado de la confluencia de flujos.

Desde el punto de vista teórico, Andreev y Khidekel[Andreev, 1993 #163] desarrollaron un modelo matemático para reacciones de pseudo-primer orden en *manifolds* rectos monolínea, considerando una inyección delta y pre-mezcla íntima de muestra y reactivos. Utilizando una matemática compleja, arribaron a expresiones analíticas para los primeros tres momentos estadísticos (ver Capítulo 2) del pico, para la muestra y para los productos de reacción. La conclusión más relevante es que para reacciones de cinética rápida, el control de la dispersión se logra controlando la dispersión física del producto formado. Además, encontraron que la cantidad de sustancia inicial decaía exponencialmente con el tiempo, mientras que la cantidad de producto aumentaba exponencialmente (resultado esperable para reacciones de primer orden). También, analizando la expresión de la varianza de la distribución (que es uno de los descriptores de la dispersión estudiado en el

Capítulo 2), encontraron que la dispersión del producto y de la muestra son iguales cuando existe un exceso de reactivo (considerando iguales los coeficientes de difusión de la muestra y del producto). Sin embargo, la limitación de la resolución parte de una condición de contorno inaplicable a sistemas FIA monolínea: la muestra y el reactivo nunca están premezclados antes de ser inyectados. No obstante, puede ser útil en sistemas de confluencia.

Tal como se dijera anteriormente, estas aproximaciones no son válidas para sistemas en línea única y deben considerarse los procesos acoplados de mezcla y reacción. Sobre este punto, se comentó que los distintos investigadores aceptaron que un cierto grado de dispersión era inevitable en estos casos. Así, se generó el preconceito de que, en sistemas en línea única, no se puede alcanzar la sensibilidad del estado estacionario al no lograrse una mezcla completa de reactivos y muestra. Aún más, en estos sistemas no sería acertado incrementar el largo del *loop* para disminuir la dispersión, ya que aparecen picos con hombros (y hasta dobles picos) porque el reactivo no puede alcanzar el centro del bolo de muestra y queda en defecto. Así, se aceptó que era necesario un cierto grado de dispersión para lograr la mezcla de reactivos adecuada si el sistema presenta confluencias.

Otras estrategias analizadas para mejorar la sensibilidad en sistemas de línea única con reacción química son: el sistema reverso (rFIA) y la programación del patrón de flujo. El primero utiliza la muestra como *carrier* e inyecta un reactivo como si fuera la muestra en FIA convencional. Esta es una estrategia que no aporta una mejora significativa de la sensibilidad (como se verá en breve) y genera inconvenientes prácticos relacionados con el lavado del *manifold* entre muestras sucesivas y el ingreso de burbujas de aire que deben evitarse. La segunda estrategia, que incluye a las técnicas de *stopped flow* y flujo sinusoidal, fue analizada en el Capítulo 1. A través de la misma, se logra una mejora significativa de la sensibilidad, puesto que la reacción puede continuar sin que se incremente la dispersión del sistema debida a la redistribución de masa del pulso inyectado. Es de entender que la mejora lograda por la segunda estrategia es relevante en sistemas donde la máxima contribución a la dispersión es la cinética de la reacción química, puesto que, como se viera en los Capítulos 2 y 3, las estrategias convencionales de control son ineficientes para tiempos de residencia largos.

En este punto, cabe dejar en claro que existe una diferencia conceptual entre mezcla y transferencia de masa (dispersión), ya que se las suele usar como equivalentes[Ruzicka, 1988 #88] (ver Capítulo 2). Esta diferencia puede ejemplificarse a través de los sistemas con confluencias. Para ello, debe hacerse referencia nuevamente a los trabajos de Painton y

Mottola[Painton, 1984 #23], en relación con los fenómenos cinéticos que originan doubles picos; los de Tyson[Tyson, 1987 #161; Tyson, 1987 #162], en relación con la utilidad de los sistemas con doble picos para obtener información analítica y el de Chalk y Tyson[Chalk, 1994 #96], en su análisis de la influencia de la configuración del *manifold* en la sensibilidad.

En este último trabajo, Chalk y Tyson demuestran con pruebas experimentales indiscutibles que la *performance* superior de los sistemas en confluencia (en comparación con la sensibilidad de los de línea única) es un preconcepto a desterrar. Ejemplificando con una reacción de cinética rápida (Fe^{+2} y ortofenantrolina) demuestran que para tres configuraciones diferentes (en línea única, con confluencia de reactivos y reversa), no existe relación directa entre la configuración del sistema y su *performance* analítica, ya que, sistemas adecuadamente optimizados, pueden rendir el mismo coeficiente de dispersión.

Si bien los autores encuentran un límite de detección mayor en sistemas en línea única debido al efecto Schlieren (Capítulo 3), el análisis global que incluye al resto de los parámetros que definen la *performance* analítica (*i.e.*, consumo de muestra, simplicidad, etc), muestra claramente la superioridad de los mismos. Finalmente, se establece que mas allá de la configuración del sistema, se puede alcanzar la sensibilidad óptima en un sistema en flujo con reacción química sí:

- se minimiza la dispersión física.
- se maximiza la concentración de reactivos.

Se debe tender a que, en el contacto del *carrier* con la muestra, ésta no se “diluya” y que el reactivo disuelto en el *carrier* difunda a través de la misma. Es obvio que ocurrirá también que una cierta cantidad del analito pueda difundir desde la muestra al *carrier*. Sin embargo, se debe tratar de lograr que, al menos una rodaja del bolo de muestra, mantenga la concentración de analito original.

Puede decirse entonces, que la mezcla entre reactivos puede alcanzarse difusionalmente sin dilución. Para ejemplificar, se puede recurrir a dos casos extremos en que la provisión de reactivos se hace sin diluir la muestra: el uso de reactivos sólidos y la extracción entre solventes inmiscibles. En el primer caso, la muestra se encuentra en la fase líquida y el gradiente de la concentración de reactivos entre las dos fases es máximo, puesto que la actividad del reactivo en el sólido es unitaria. En el segundo caso, el reactivo difundirá a

través de la interfase sin que se produzca dilución. Aquí, la fuerza impulsora para el transporte de masa es menor que en el caso de reactivos sólidos, puesto que la actividad del reactivo en solución no será unitaria (sin embargo podrá incrementársela, aumentando la concentración tanto como su solubilidad lo permita).

Como se discutiera en los Capítulos 2 y 3, estos hechos condicionaron el enfoque de este trabajo doctoral hacia el estudio de una nueva metodología que permita monitorear la dispersión física en un sistema en flujo de forma global. Si se suma a lo discutido en los Capítulos anteriores sobre minimización de la dispersión física, lo prologado en éste, se hace entendible que tal minimización es uno de los pasos fundamentales del proceso de optimización y que las condiciones de optimización informadas hasta ahora pueden extenderse a sistemas con reacción química. Más aún, se han presentado en el Capítulo 3 aplicaciones analíticas basadas en el uso de dos sistemas FIA que, a través de la reducción del radio del tubo y la alteración del patrón de flujo, preservan la identidad del pulso inyectado. Ambas estrategias mostraron mejoras de la *performance* en sistemas con y sin reacción química.

El objetivo de este capítulo es presentar los primeros pasos en la obtención de las curvas ICM para un sistema con reacción química, ya que esta metodología puede brindar evidencias sobre el proceso de formación de productos. Si bien estos estudios no se abordarán de lleno porque exceden al objetivo y al tiempo previstos para este trabajo, resultan interesantes para mostrar la potencialidad del ICM. También se deja abierta la posibilidad de realizar la simulación y el modelado de estos sistemas a través del ICM.

Se utilizarán reacciones homogéneas, las cuales sólo modifican las ecuaciones de transporte a través de la inclusión de términos que consideren a las especies formadas (ver Capítulo 2). Si bien la propia reacción homogénea puede producir la liberación de una cantidad apreciable de energía en forma de calor (lo que puede derivar en cambios de densidad y alteración del patrón de flujo), se despreciarán estos efectos, asumiéndose condiciones isotérmicas.

Aspectos cinéticos básicos de una reacción química: breve resumen

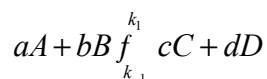
Para una reacción en fase homogénea, la velocidad de formación de un producto por unidad de volumen, está dada por:

$$P_i = \frac{\partial[P_i]}{\partial t} = \frac{1}{V} \frac{\partial[n_{P_i}]}{\partial t}$$

Ecuación 6-1

donde V es el volumen de reacción, P_i la concentración inicial de producto y n_{P_i} es el número de moles en esa unidad de volumen. La velocidad de reacción depende primordialmente de la temperatura, la presión y la concentración de las especies que participan en la misma.

Para reacciones elementales, la velocidad de reacción a una cierta temperatura depende solamente de la frecuencia de choque de las moléculas que reaccionan y es proporcional a la concentración (estrictamente a la actividad) de las sustancias. Sea una reacción elemental:



la velocidad de formación de los productos es proporcional a la productoria de las concentraciones de los reactivos, cada uno de ellos elevado a su coeficiente estequiométrico. La constante de proporcionalidad se conoce como constante de reacción (k_f) para la reacción directa (reactivos que dan productos). En este caso particular, el orden de reacción para cada reactivo coincide con el valor de los coeficientes estequiométricos, siendo el orden global, la sumatoria de los ordenes individuales. Para la reacción inversa se puede hacer el mismo planteo, definiéndose la constante de equilibrio (K_{eq}) de la reacción como el cociente entre la constante de velocidad de “ida” (k_f) y la constante de velocidad de “vuelta” (k_{-f}).

La mayoría de las reacciones químicas suceden en varias etapas. En cada una de las etapas reaccionan diferentes sustancias y, generalmente, aparecen intermediarios de reacción que desaparecen en la reacción global. El conjunto de estas etapas se conoce como mecanismo de reacción. En estos casos, el orden de la reacción para cada reactivo dependerá de cómo es el mecanismo de reacción y, en general, NO coincide con el coeficiente estequiométrico de la reacción global. Aún más, en estas reacciones, el orden no siempre es un número entero, puesto que depende de la forma en que intervienen las diferentes especies en el mecanismo de reacción.

Las unidades de la constante de velocidad dependen entonces, de los ordenes de los reactivos. En general, para una reacción de orden ν , las unidades son $(\text{mol m}^{-3})^{1-\nu} \text{s}^{-1}$. Para

reacciones de orden uno, puede verse que la unidad de la constante de velocidad es directamente s^{-1} . La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura es del tipo Arrhenius, es decir un factor pre-exponencial multiplicado por una función exponencial cuyo exponente es $(-E_a \cdot R^{-1} \cdot T^{-1})$, donde R es la constante de los gases, E_a es la energía de activación y T la temperatura expresada en grados Kelvin.

El ICM en sistemas con reacción química.

En esta sección, se mostrará la aplicación del método conductimétrico integral (ICM) al estudio de la dispersión química de un sistema FIA que incluye una reacción de cinética rápida. Dependiendo del sistema escogido, la propiedad sensada (conductividad) será sensible al producto o al reactivo. El objetivo es sentar las bases del desarrollo de una metodología experimental, que permita evaluar los procesos existentes en el sistema en flujo durante la ocurrencia de una reacción química.

En un sistema en flujo donde ocurre una reacción química existen, como se dijo, dos procesos cinéticos: el transporte convectivo-difusivo de reactivos y productos y la cinética propia de la reacción involucrada. La utilización de la detección puntual, si bien genera un transiente que es la resultante de estos procesos, no brinda información acerca de los mecanismos de formación de tal transiente.

Las ventajas propias del ICM (monitoreo de todo el *manifold* simultáneamente y en forma continua en función del tiempo y sin contribución del detector a la magnitud medida) podrían ofrecer alternativas a la solución de este problema. Incluso, se podría evaluar la aptitud de esta metodología para desglosar los procesos cinéticos acoplados y hacer el estudio más exhaustivo.

Para este fin, se escogió una solución *carrier* conductora con propiedades ácido-base, a la que se le inyectan distintos tipos de soluciones que reaccionan con ella. La elección de reacciones ácido-base se fundamenta en que:

- tienen un mecanismo sencillo y una alta velocidad de reacción, de modo que el proceso observado está bajo el control del transporte de masa, siendo la etapa de mezcla el proceso limitante.
- producen variaciones en el número de especies de alta conductividad (H^+ y OH^-), lo que mejora la sensibilidad de las medidas conductimétricas.

Los diferentes perfiles obtenidos son comparados entre sí y, para aquellos sistemas en los que se producen reacciones de neutralización que consumen portadores de carga (*v.g.*, $\text{NaOH} + \text{HCl}$), se observa una disminución de la conductancia en función del tiempo. Se estudió cómo influyen sobre los perfiles obtenidos la variación de las relaciones de concentración de *carrier* y muestra, la geometría del *manifold*, la velocidad de flujo, etc. Se realizaron experiencias con diferentes pares *carrier*-muestra (ácidos y bases débiles o fuertes). Estas experiencias fueron comparadas con las curvas conductimétricas puntuales, a fin de relacionarlas con el perfil del pico FIA convencional, e identificar el “valor agregado” al estudio a través de la nueva metodología.

Experimental

Instrumental

El sistema de flujo utilizado fue el presentado en el Capítulo 3, utilizándose el mismo instrumental analítico (bombas, válvulas, tuberías, detectores, etc) descripto en dicho capítulo.

Reactivos y Procedimientos

Para realizar las experiencias se utilizó ácido nítrico, hidróxido de sodio, cloruro de sodio, amoníaco, cloruro de amonio, todos de grado analítico (Merck, Darmstadt, Alemania). Las distintas soluciones fueron preparadas por dilución adecuada de estas sustancias con agua de muy baja conductividad (18 M Ω , Milli-Q Water systems).

Utilizando un sistema monolínea, se realizaron distintas experiencias, eligiendo el par *carrier* / muestra entre ácidos y bases fuertes o débiles de forma de poder visualizar la formación del producto o la desaparición de la muestra. Se obtuvieron los perfiles de respuesta en función de diferentes variables del sistema (concentración *carrier* / muestra, geometría del *manifold*, velocidad de flujo, etc.) realizando la detección de forma puntual (conductimétrica y óptica) e integrada (ICM).

Como fuera descripto en el Capítulo 3, el tipo de detección conductimétrica (puntual o integrada) depende de cómo se ubican los electrodos: opuestos en un mismo punto del sistema (puntual) o en ambos extremos del sistema en flujo (integrada). Esto permite monitorear la generación o desaparición de especies y producir información sobre los procesos que ocurren en el sistema.

Resultados y Discusión

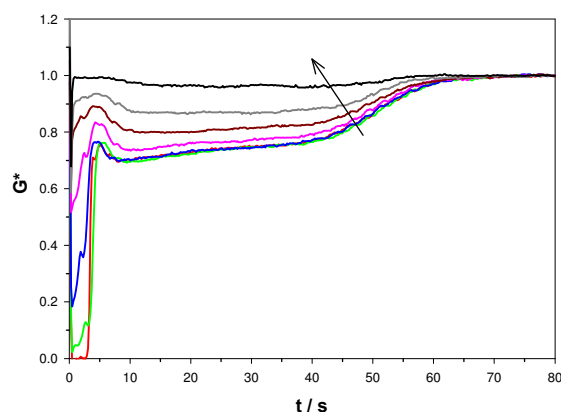
Utilizando pares *carrier*/muestra diferentes, se realizaron experiencias tendientes a establecer los perfiles característicos y vincularlos con los procesos involucrados. La generación o desaparición de especies es monitoreada mediante variaciones de la conductancia. Como la reacción es de cinética rápida, el proceso limitante es la etapa de mezcla, sobre la que se espera obtener información.

La reacción química obliga a incorporar un nuevo concepto en el análisis de los perfiles conductimétricos. Hasta aquí sólo se hacía referencia a la redistribución de masa del pulso inyectado, mientras que ahora debe analizarse si las sustancias inyectadas y el (los) producto(s) de la reacción química tienen propiedades distintas. Obviamente, se han seleccionado con este criterio diferentes pares *carrier*/muestra y los perfiles experimentales G^* vs t obtenidos ayudan al entendimiento del proceso de mezcla.

Performance y respuesta del sistema de medición

Se evaluó la estabilidad de la línea de base y la perturbación producida en las medidas por la inyección de soluciones de ácido nítrico, clorhídrico y cloruro de sodio de la misma conductividad. Estas soluciones, que no reaccionan entre sí, fueron utilizadas alternadamente en pares como muestra y *carrier*. En ningún caso se observó fluctuación o deriva de la conductividad del *carrier* ni perturbación apreciable provocada por la inyección, más allá del cambio de conductividad debido al cambio de la distancia entre las puntas de platino. Esta observación es independiente del electrolito utilizado (NaCl, KCl, NH_4Cl , etc.) siempre y cuando la conductividad del electrolito sea igual a la del *carrier* y no reaccione químicamente con éste.

El Gráfico 6-1 muestra los perfiles obtenidos cuando se inyectan soluciones de NaCl de diferente conductividad en un *carrier* de HCl. De acuerdo a la observación experimental, podría decirse que luego de la inyección, se tiende a un valor constante de la conductividad medida, que es similar a un promedio de la conductividad de cada solución, ponderado por la relación de longitudes del *loop* y del reactor.



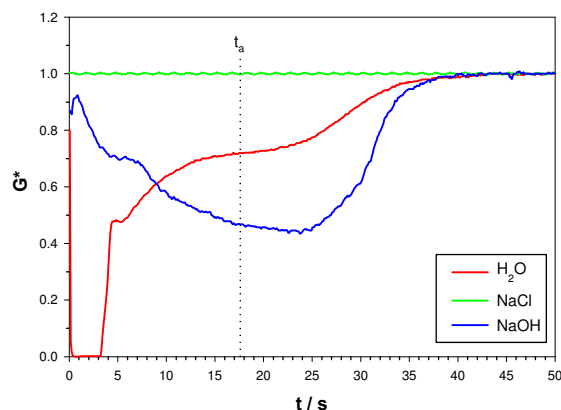
$L = 100 \text{ cm}$, $l = 10 \text{ cm}$, $a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 0.64 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $\kappa_{\text{carrier}} = 74 \mu\text{S cm}^{-1}$ (HCl),
soluciones de NaCl de conductividad creciente según la fecha: 0, 2.1 9.5, 23.0, 37.0, 65.1, 70.0 $\mu\text{S cm}^{-1}$.

Gráfico 6-1: Efecto de la conductividad de la solución inyectada en ausencia de reacción química

Perfiles característicos

El Gráfico 6-2 muestra las curvas conductimétricas integrales obtenidas cuando, utilizando como *carrier* una solución de ácido fuerte (HCl 0.2 M), se realiza la inyección de:

1. un dieléctrico sin reacción química (H_2O): el perfil responde al proceso de redistribución de masa dentro del sistema.
2. un electrolito sin reacción química (NaCl): cuando la conductividad es similar a la del *carrier*, no se observa ningún tipo de variación en el tiempo.
3. un electrolito con reacción química (NaOH): aún cuando su conductividad sea similar a la del *carrier*, se observa una disminución en función del tiempo



$L = 100 \text{ cm}$, $l = 15 \text{ cm}$, $a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 0.50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
Carrier: HCl 0.2 M, Muestras: H_2O , NaCl (= cond. *carrier*), NaOH (0.2 M)

Gráfico 6-2: Perfiles característicos

Como se ha discutido en capítulos anteriores, cuando se inyecta un dieléctrico, el perfil obtenido responde a la evolución de la distribución radial de masa que sufre el pulso inyectado a lo largo del sistema. Sin embargo, cuando dos soluciones de igual conductividad que no reaccionan químicamente son utilizadas como *carrier* y muestra, no se observa ninguna variación apreciable de la conductividad en función del tiempo. En este caso el sistema es insensible a la redistribución de masa del pulso inyectado.

Cuando se inyecta un pulso de NaOH en un *carrier* de HCl (ambos de la misma conductividad), puede observarse que la conductividad del sistema luego de la inyección es similar a la obtenida cuando se inyecta NaCl. Sin embargo, a medida que el tiempo transcurre, se observa una disminución de la conductividad debido a que se consumen portadores de carga como resultado de la reacción ácido-base. Curvas similares se obtienen para la inyección de cualquier electrolito con propiedades ácido-base (NaOH, KOH, NaAcO, etc), aunque aquí sólo se analizará el sistema NaOH / HCl.

A partir de las curvas de inyección del dieléctrico en ausencia de reacción química, es posible observar el proceso de redistribución de masa en el sistema, especialmente la relajación radial (denominada zona I). En el sistema en que se inyecta un electrolito de igual conductividad que el *carrier*, este proceso no debería ser detectado, ya que el detector permanece insensible a cualquier proceso de redistribución del analito en el *carrier* (recuérdese que tienen conductividades similares). La variación observada debe ser atribuida entonces, a la desaparición de especies conductoras (H^+ y OH^-) que se produce como resultado de la reacción química de neutralización.

Resumiendo, al interponer el *loop* con NaOH en el canal de *carrier* (HCl), el sistema se comporta inicialmente como si sólo se hubiera interpuesto un conductor. Sin embargo, a medida que el tiempo pasa y la superficie de contacto entre ambos va aumentando, ya que la parte trasera el *carrier* se va “metiendo” en la muestra, mientras que en la parte delantera, la muestra se va “metiendo” en el *carrier*. La señal resultante de este proceso corresponde a dos fenómenos interdependientes: desaparición de portadores de carga en función del tiempo y su distribución radial de masa. La deformación del pulso inyectado producida por el perfil de velocidades le imprime una forma de *bolus*. La corteza externa, en contacto con el *carrier*, es la zona donde se forma el producto (Figura 6-2).

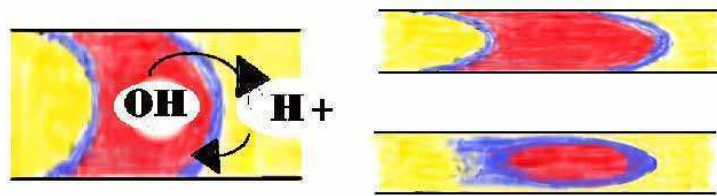


Figura 6-2: Representación del bolo de muestra con reacción de neutralización

Estas curvas experimentales demuestran que el proceso de generación del transiente FIA tiene dos contribuciones principales, ambas de naturaleza cinética: la debida a la mezcla entre reactivos y productos y la debida a la cinética propia de la reacción, que, como se verá, es dependiente del primer factor. Así, la reacción avanza en la medida en que los reactivos pueden ponerse en contacto. El objeto de las experiencias es elucidar la dependencia de la señal observada con el grado de avance de la reacción (y por lo tanto con el grado de contacto) entre la muestra y el *carrier*. Como en este caso la cinética de la reacción química es extremadamente rápida, el proceso de mezcla es el paso limitante y los perfiles obtenidos responden al grado de interdifusión entre la muestra y *carrier* en función del tiempo. La detección puntual (basada en el método estímulo-respuesta) no es apta para discriminar entre estos fenómenos, ya que produce un transiente de características “envolventes”.

Análisis de los perfiles en función de las variables del sistema

Modificación cualitativa de las curvas experimentales

Para analizar el efecto de las variables del sistema sobre el perfil de las curvas ICM obtenidas al inyectar NaOH en un *carrier* ácido, es conveniente exponer lo que sería esperable. Se dirá que un cierto fenómeno o variable altera positivamente al perfil ICM cuando tiende a generar valores mayores de G^* (lo opuesto es válido para una alternación negativas). Así, se pueden resumir las principales observaciones realizadas en las curvas G^* vs t :

- La redistribución de masa del pulso inyectado no es detectada cuando la conductividad de muestra y *carrier* son similares. Este proceso no produce cambios en la conductividad medida: **no altera** el perfil ICM.
- La reacción de neutralización genera la desaparición de especies conductoras (en realidad intercambio de especies más conductoras (H^+ , OH^-) por especies menos

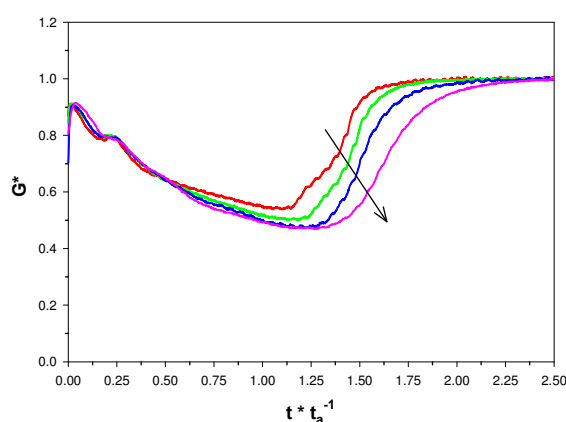
conductoras (Na^+ , Cl^-)). Este proceso produce una disminución de la conductancia: altera **negativamente** el perfil ICM.

- La redistribución de masa del producto formado ($\text{H}_2\text{O} + \text{NaCl}$) tiende a dar una conductividad similar a la del *carrier*, como se mostró en el Gráfico 6-1. Este proceso produce un aumento en la conductividad: altera **positivamente** el perfil ICM.

Los perfiles obtenidos fueron analizados en función de las diversas variables del sistema, exceptuando el largo del reactor y el radio del tubo, que se mantuvieron constantes.

Velocidad de flujo y Stopped-flow

El Gráfico 6-3 muestra superpuestas las curvas G^* vs. t para la reacción de neutralización HCl / NaOH obtenidas al variar la velocidad de flujo. Sólo se observan diferencias significativas entre perfiles para velocidades de flujo inferiores a $0.6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, lo que coincide con las observaciones realizadas para dispersión física.

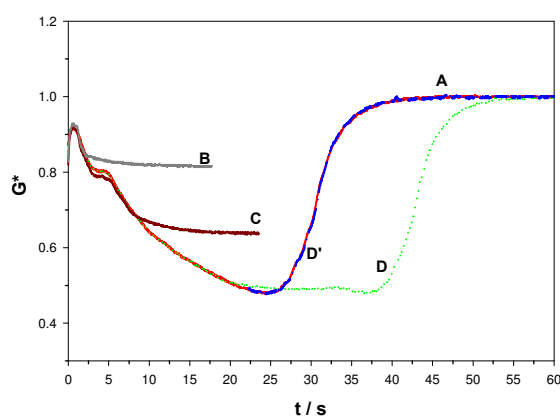


$L = 100 \text{ cm}$, $l = 15 \text{ cm}$, $a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 0.26, 0.42, 0.63, 1.12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ en orden creciente según indica la flecha
Carrier = HCl 2M, Muestra = NaOH 2M

Gráfico 6-3: Efecto de la velocidad de flujo

Como se ha discutido anteriormente, en sistemas FIA no se alcanza un grado completo de mezcla y de reacción. Cuando se analizó la dispersión física del sistema en estudio, se observó que la detención del flujo no producía variación alguna de la conductividad. Esta técnica, conocida como *stopped-flow*, es ampliamente utilizada en estudios cinéticos y se aplicó en este caso para evaluar el efecto de la ausencia de convección en la respuesta obtenida.

El Gráfico 6-4 muestra la curva ICM para el mismo sistema anterior y las curvas obtenidas cuando se detuvo el flujo en distintos estadios (en algunos casos no aparece la curva obtenida al reiniciar la bomba para ayudar a la claridad del gráfico). Puede verse en todos los casos que al detener la bomba, hay una disminución despreciable en G^* , lo que muestra que en ausencia de convección no hay una variación significativa en el proceso observado. Se puede ver también que el tiempo al que se produce la detención del flujo y la duración del mismo, no influyen en el perfil obtenido, ya que al reiniciar la propulsión, el sistema prácticamente recupera el perfil inicial (obviamente con el desfase temporal correspondiente, Curvas D y D' del Gráfico 6-4).



$L = 100$ cm, $l = 15$ cm, $a = 0.04$ cm, $q = 0.50$ cm³ min⁻¹, *carrier* = HCl 2.0 M, muestra = NaOH 2.0 M
A = curva original; B, C, D = detención del flujo a diferentes tiempos; D' = curva D, pero se corrigió el desfase en tiempo (ver texto)

Gráfico 6-4: Efecto de la detención el flujo (*stopped-flow*)

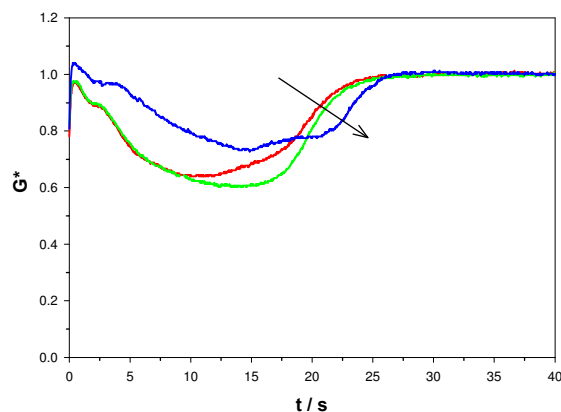
Queda demostrado entonces, la interdependencia entre convección y difusión en el proceso de dispersión química, corroborando el rol fundamental de la convección en la mezcla de los reactivos: redistribuye productos y reactivos, favoreciendo el contacto y por ende, la reacción. Además estas experiencias permiten confirmar que:

- la variación observada responde al consumo de portadores de carga.
- este consumo es función del contacto entre muestra y *carrier*, producida a través de un transporte convectivo-difusivo.
- la magnitud de la variación depende de la fracción de la conductividad inicial del sistema que se ha perdido.

Como la cinética de reacción es despreciable frente a la cinética de transporte, estas curvas responden al grado de mezcla difusional en presencia de una reacción química.

Concentración de NaOH

El Gráfico 6-5 muestra el efecto de variar la concentración de NaOH, de forma de generar condiciones sub-estequiométricas, estequiométricas y sobre-estequiométricas respecto del *carrier*.



$L = 100$ cm, $l = 15$ cm, $a = 0.025$ cm, $q = 0.64$ cm³ min⁻¹,
carrier HCl 0.45 M ($\kappa = 72$ μ S cm⁻¹), muestra NaOH 0.35, 0.42 y 0.84 M ($\kappa = 57, 69$ y 134 μ S cm⁻¹) en orden creciente según indica la flecha

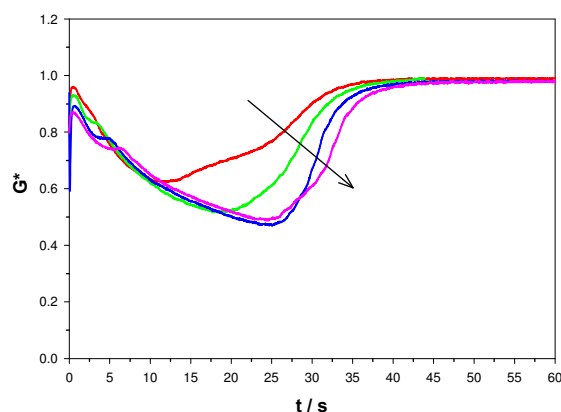
Gráfico 6-5: Efecto de la concentración de NaOH

De estas experiencias puede observarse que, cuando la concentración de la muestra es:

- **menor** que la concentración del *carrier*, existe una disminución de la conductancia hasta que la reacción se completa y luego una alteración positiva debido a la redistribución de masa.
- **igual** que la concentración del *carrier*, sólo existe una disminución de la conductancia hasta que se produce la salida de muestra.
- **mayor** que la concentración del *carrier*, existe una disminución de la conductancia al igual que el caso anterior, pero cuando la muestra alcanza llega al detector la variación de la conductancia muestra que aún queda reactivo sin consumir. En la detección puntual esto rinde un doble pico.

Longitud del loop de inyección

El Gráfico 6-6 muestra el efecto de incrementar el largo del *loop* en el perfil ICM.



$L = 100$ cm, $a = 0.025$ cm, $q = 0.50$ cm³ min⁻¹, $l = 5, 9, 15, 21$ cm en orden creciente según indica la flecha,
carrier = HCl 2.0 M, muestra = NaOH 2.0 M

Gráfico 6-6: Efecto del largo del loop

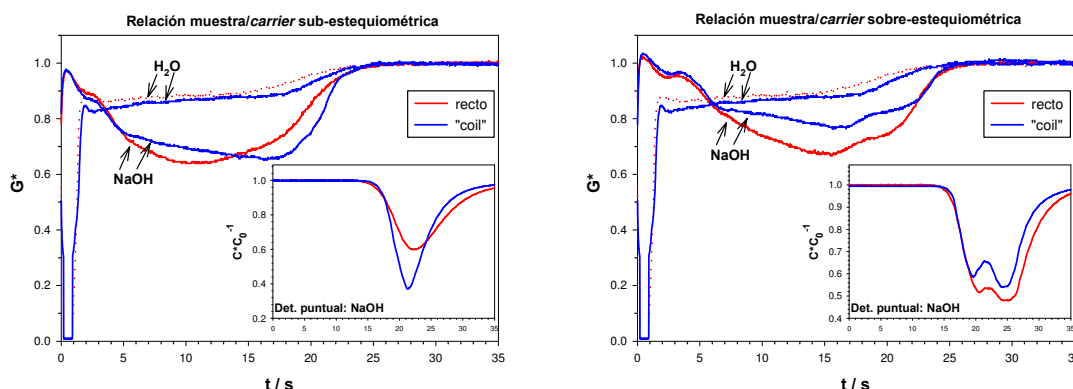
Al igual que lo discutido para el Gráfico 6-5, se alcanza un mínimo de G^* cuando la reacción se ha completado. A tiempos mayores, se evidencia la redistribución de masa del producto formado. Analizando estos perfiles, los presentados en la sección anterior al evaluar el efecto de la concentración y las experiencias de detección puntual, se concluye que, recién cuando el consumo de portadores se ha terminado, empieza a influir la redistribución de masa del pulso inyectado en la forma del perfil. Mientras que se consumen las especies, la conductancia baja, para luego hacerse sensible a la redistribución de masa. De esta forma, en estos sistemas sólo es posible observar el proceso de redistribución de masa del producto cuando la reacción se completa.

De aquí, y haciendo referencia al efecto de los tres procesos discutidos en la “modificación cualitativa de las curvas experimentales”, puede determinarse la longitud del *manifold* que conviene utilizar: existe un cierto valor para el que se logra la mezcla y la reacción completa y, por encima de éste, la dispersión física comienza a pesar por encima de la reacción. De las curvas de neutralización para distintos largos de *loop*, se puede corroborar que la reacción química tiene más peso que la redistribución del pulso inyectado y del producto formado, sobre todo a tiempos cortos. Es decir, que la redistribución de masa no se observa hasta que no haya tenido lugar una reacción más o menos completa. Esto puede llegar a inferirse también de la dependencia con la concentración del inyectado.

Geometría del reactor

El Gráfico 6-7 muestra el efecto de la geometría del reactor en las curvas experimentales. Para reactores lisos se observa una caída exponencial uniforme a lo largo del tiempo. Para

los *coils* pueden observarse dos zonas bien diferenciadas: la del *loop* de muestra y la del reactor.



$L = 100$ cm, $l = 10$ cm, $a = 0.025$ cm, $q = 0.64$ cm³ min⁻¹, concentración de NaOH sub y sobre estequiométrica con respecto al *carrier*

Gráfico 6-7: Efecto de la geometría del reactor

Las diferencias observadas entre tubos rectos y *coils* muestran nuevamente el cambio del patrón de flujo, que repercute en la formación de producto, observándose que:

- para tiempos cortos, reactores en *coil* o rectos dan respuestas indistinguibles. De este modo, al igual que lo discutido en el Capítulo 3, existe un largo mínimo a partir del cual tiene sentido enroscar el reactor.
- aunque con reactores en *coil* se forme menor cantidad de producto, rinden un mayor transiente porque preservan tanto la distribución de masa del producto, como la del pulso inyectado

Puede observarse además, que cuando la muestra está en condiciones sobre-estequiométricas con respecto al *carrier* (que no es lo usual en FIA), la mayor preservación del pulso inyectado que produce el uso de reactores en *coil* redunda en un agotamiento del *carrier* en las cercanías del bolo de muestra. En estos casos, los reactores rectos hacen prevalecer la mayor formación de producto por sobre el aumento de la dispersión física. Se genera así, un incremento en la altura de la señal puntual y se desdibuja levemente la formación del doble pico.

Otras experiencias: uso de una base débil

Los perfiles analizados hasta aquí muestran el efecto de inyectar un electrolito conductor que reacciona con el *carrier*. Es interesante observar qué ocurre con la inyección de una sustancia no conductora que también puede presentar comportamiento ácido-base (p.g., NH_3). De esta forma se analizarán y compararán:

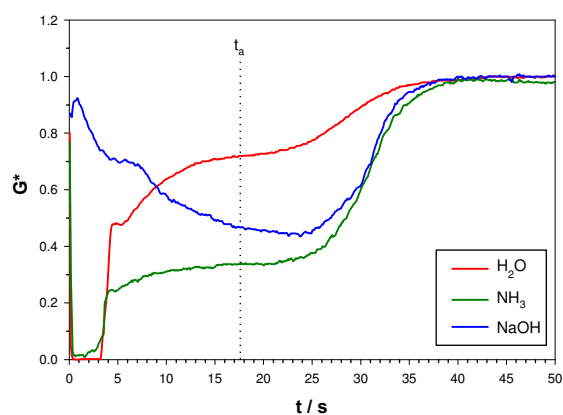
- la inyección de NaOH en un *carrier* HCl.
- la inyección de NH₃ en un *carrier* HCl.

Para esto, es conveniente recordar las observaciones más importantes del primer caso. Cuando se inyecta una sustancia conductora no debería esperarse variación apreciable del perfil en ausencia de reacción química, igualándose la respuesta con aquella de la inyección de NaCl: cuanto más similares son en conductividades la solución inyectada y el *carrier* menor es la perturbación observada. Cuanto menor es la conductividad del pulso inyectado, más se parece el perfil a la inyección de agua. Cuando se inyecta NaOH de igual conductividad que el *carrier*, se observa una disminución de la conductividad a medida que transcurre el tiempo (por el consumo de especies portadoras), siendo el grado de esta disminución dependiente de la velocidad de flujo, tamaño y tipo de reactor, *loop* de inyección y concentración de reactantes. Si el flujo se detiene, la conductividad permanece prácticamente constante sin importar en qué punto se ha producido la detención. De esta forma, la señal que se registra está determinada por el avance del *carrier* desde “afuera” hacia “adentro” del pulso de muestra.

Para el caso de la inyección de un no conductor que reacciona con el *carrier* (como el NH₃) se espera que el patrón ICM sea más complejo de analizar que cuando se inyecta un dieléctrico inerte como el H₂O. La respuesta observada en el primer caso dependerá de la redistribución de masa y la magnitud del cambio de la conductividad específica de cada especie cargada involucrada en la reacción. Por ejemplo, en el caso que se utilice NH₃, el balance global de la reacción de neutralización produce un consumo de H⁺ generando NH₄⁺. Las conductividades equivalentes (a 25°C) de estas especies son 350 y 73 S·cm²·equiv⁻¹, aproximadamente 4.5 veces mayor para H⁺.

Si se estudia cada fenómeno individual, se esperaría que, en lo concerniente a la redistribución de masa del NH₃, el perfil ICM fuera similar al de NH₃/NaCl o al de H₂O/HNO₃. Por el lado de la reacción, la desaparición de amoníaco y la formación de una especie menos conductora que H⁺, contribuirían a la curva de relajación de diferente manera: primero se produciría una alteración positiva (se consume el dieléctrico) y luego se generarían especies de menor conductividad que la del *carrier*. Por ejemplo, la desaparición de protones podría conducir a pensar que se tiene una mayor preservación de la identidad de la muestra, cuando en realidad la conductividad es menor por una disminución de la

“calidad” de los portadores de carga. El Gráfico 6-8 muestra el perfil ICM para la inyección de NH_3 y de NaOH de la misma concentración, en un *carrier* HCl .

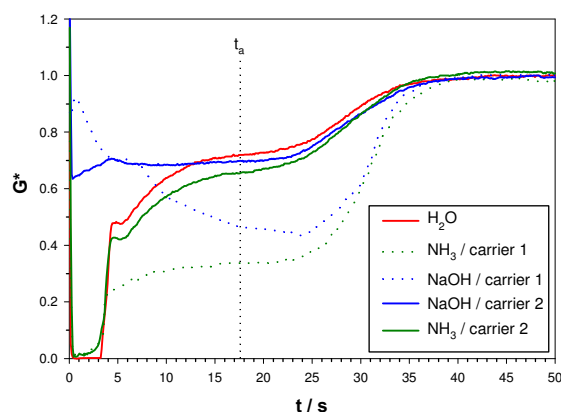


$L = 100 \text{ cm}$, $l = 15 \text{ cm}$, $a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 0.50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
carrier = HCl (0.2 M), muestra = H_2O , NaOH (0.2 M), NH_3 (0.2 M)

Gráfico 6-8: Perfil comparativo de la inyección de NH_3

El perfil observado para la inyección de NH_3 es similar al de la inyección de agua hasta t_i , tiempo en que ambos sistemas relajan. Sin embargo, la recuperación de la conductividad para el caso del NH_3 es menor, lo que implica que el perfil es una convolución de los dos factores discutidos en el párrafo anterior. Un punto interesante a notar es que la duración temporal de la zona III (zona donde $t > t_o$, relacionada con el ancho del pico, ver Capítulo 3 y 4) para el NH_3 es prácticamente igual que para el NaOH . Este hecho es concordante con que Δt_b sea utilizado para realizar titulaciones en FIA (ver Capítulo 1 y 2).

Para poder desglosar el proceso de mezcla y reacción, se requiere enmascarar los cambios producidos por uno de ellos, por ejemplo los debidos a la reacción química. La estrategia utilizada fue el agregado de un electrolito soporte inerte (NaCl) a la solución transportadora, de modo de minimizar la influencia de los H^+ en la conductividad del sistema. Como puede observarse en el Gráfico 6-9, cuando se inyecta la misma solución de NaOH de las experiencias anteriores en un *carrier* de la misma concentración de HCl , pero adicionando ahora con NaCl 10% m/v, no se observa una disminución de la conductividad con el tiempo.



$L = 100 \text{ cm}$, $l = 15 \text{ cm}$, $a = 0.025 \text{ cm}$, $q = 0.50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$,
 carrier 1 = HCl 0.2 M, carrier 2 = HCl 0.2 M en NaCl 10%, muestra = H_2O , NaOH (0.2 M), NH_3 (0.2 M)

Gráfico 6-9: Enmascaramiento de la reacción

De esta forma, cuando se enmascara la desaparición de protones, la curva cambia drásticamente: pasa de una disminución continua en función del tiempo para las curvas sin NaCl a un estado “cuasi estacionario” en las adicionadas (nótese que duración de la zona III, directamente relacionada con el ancho del pico, no cambia). Estos sistemas evidencian los dos procesos en su conjunto: la redistribución de masa del pulso inyectado y la desaparición de especies. Puede observarse también que la distribución de masa del producto formado (dispersión física) resulta diferente del patrón observado en ausencia de reacción química.

En resumen, las experiencias anteriores muestran el proceso de mezcla en un sistema con reacción química, sin detectar la redistribución de masa del pulso inyectado. Cuando se realiza la inyección de una sustancia no conductora se observa una diferencia marcada entre los perfiles que involucran o no una reacción química con el carrier, lo que obedece a la desaparición de especies y a la redistribución de masa del pulso inyectado. Cuando los efectos de la desaparición de cargas son minimizados (agregado de NaCl) el proceso observado es sólo la redistribución de masa. Nótese las diferencias observadas en el proceso de redistribución de masa en sistemas con y sin reacción química, que proveen evidencias sobre la interdependencia de los procesos que concurren en la expresión de dispersión, al menos para una reacción de cinética rápida.

Conclusiones

El método ICM ha mostrado su aptitud para el estudio de la dispersión en sistemas en flujo con reacción química. En este trabajo, se analizaron las reacciones ácido-base por ser de

cinética rápida y producir cambios en el número de portadores de carga de la solución. Para estos sistemas, es posible estudiar los efectos de las variables FIA sobre la cinética de mezclado entre sustancias reactivas. Esto es particularmente importante, ya que los efectos de la cinética de reacción se suman a los de mezclado entre reactivos. El uso del ICM compite con la detección puntual convencional, mostrando su aptitud para discriminar entre los distintos procesos:

Brinda evidencia experimental sobre la modificación del proceso de redistribución de masa (dispersión física) cuando ocurre una reacción química, es decir, permite diferenciar el proceso de mezcla de reactivos y el de redistribución de masa del pulso inyectado.

Las medidas realizadas producen evidencia experimental sobre el proceso de formación del transiente y el efecto de las distintas variables operacionales sobre las características del mismo:

- La velocidad de flujo tiene poca influencia en el grado de mezcla, determinando fundamentalmente el tiempo de residencia.
- En ausencia de convección, el mezclado de reactivos es nulo. Esto debe ser tenido en cuenta cada vez que se intente mejorar una determinación mediante *stopped flow*, dado que si la mezcla no ha sido completa, la contribución de la retención del flujo será nula.
- Este último punto es importante, puesto que enfatiza el hecho de que la única forma de mejorar la mezcla es maximizando el gradiente de potencial químico, por ejemplo, a través del aumento de la concentración de los reactivos, disminución del radio de las tuberías, uso de reactivos sólidos, etc.
- La comparación entre reactores rectos y *coils* muestra que es conveniente disminuir la dispersión física para disminuir la química: no importa sólo formar “más producto” sino mantener su distribución espacial.

Los resultados experimentales permiten demostrar cómo la aparición de especies no conductoras, producto de la neutralización, genera una “corteza” de material dieléctrico alrededor del bolo de muestra que da lugar a la disminución de la conductancia del sistema a lo largo del tiempo. De esta manera, los perfiles obtenidos responden a la combinación de procesos de redistribución de masa y generación de especies no conductoras a lo largo del *manifold*, que pueden ser asociados con el proceso de dispersión en FIA. La

comparación entre sistemas que presentan dispersión física solamente y aquellos en los que ocurre además reacción química, permite observar la interdependencia de ambos fenómenos de dispersión. Se debe destacar la importancia de concebir al gradiente de potencial químico, antes que al gradiente de concentraciones, como fuerza impulsora en el proceso de transporte.

La interdependencia existente entre la distribución de masa del pulso inyectado y la reacción química es fundamental, ya que el contacto difusional que la reacción química tenga lugar, la que modifica los gradientes de concentración y, por ende, el transporte de masa, , al formar los productos. Por lo tanto sería esperable que a menor velocidad de reacción, haya una menor interacción entre ambos fenómenos (que es lo que se asume “por *default*” en FIA). De esta forma, la interdependencia entre procesos depende de la cinética de la reacción química involucrada, siendo más importante cuanto más rápida es dicha reacción, conforme a lo sostenido por Painton y Mottola (y tan refutado por otros autores).

Capítulo 7

**Conclusiones y
proyecciones futuras**

Capítulo 7

Conclusiones y proyecciones futuras

Si bien a lo largo y hacia el final de cada capítulo se han ido presentando conclusiones surgidas de cada tema particular abordado, el propósito de este Capítulo final es poner de resalto los logros obtenidos en ocasión de este trabajo, así como llamar la atención del lector en lo referente a las líneas de investigación que quedan abiertas y permitirán continuar con el mismo.

El estudio de la dispersión en los sistemas en flujo sigue teniendo un papel preponderante, ya que es el proceso determinante de la *performance* analítica. A lo largo del presente trabajo se mostraron los numerosos esfuerzos que se han dedicado al estudio de este proceso, mediante la generación de ecuaciones generales y de mediciones experimentales. Sin embargo, como el perfil de la señal FIA es el resultado observable de este complejo proceso, se buscó no inferirlo a través de la señal convencional, sino observarlo experimentalmente.

Estimadores de la dispersión

Todo trabajo de evaluación de un problema requiere poder caracterizarlo y generar indicadores que permitan dimensionarlo en una escala comparativa. De esta forma, el estudio del proceso de dispersión, que es netamente cinético, debe realizarse a través de la definición de parámetros útiles para tal caracterización y evaluación. Sin embargo, los conocidos hasta la fecha no permiten un estudio dinámico, es decir, en función continua del tiempo. Así, debe encararse la búsqueda de nuevos parámetros (los que pueden ser combinaciones de los existentes), que hagan posible describir la dispersión en forma global.

Entre estas combinaciones, la de la altura del pico con el ancho del mismo (como el A_D y el J_f analizados en el Capítulo 2) parece ser adecuada. Sin embargo, resta aún profundizar conceptualmente en la combinación de los mismos y fijar las guías para su uso en el desarrollo de nuevos métodos y en su optimización.

En este trabajo se definió un nuevo estimador de la dispersión física, el IDQ, basado en la diferenciación del comportamiento dispersivo de sistemas ideales y reales, que ha sido posible mediante el desarrollo del método conductimétrico integral (ICM). El IDQ presenta varias ventajas sobre el estimador convencional D , pero la más importante es, quizás, que puede ser evaluado en forma continua en función del tiempo. Si bien se ha intentado extender el cálculo de IDQ a sistemas con reacción química, esto no ha resultado factible hasta el momento, ya que no se han podido describir criterios de identidad para comparar o referenciar.

El proceso dispersivo

Para el estudio de los procesos en flujo se ha presentado en este trabajo una novedosa metodología innovadora (el método conductimétrico integral, ICM) que, sin recurrir al método convencional de estímulo-respuesta, estudia la evolución de la muestra inyectada a lo largo su recorrido de la tubería, desde que es introducida en el sistema hasta que lo abandona. Si bien sólo se realizó un análisis exploratorio del efecto de las variables experimentales, las observaciones son consistentes con lo conocido hasta el momento y brindan evidencia adicional sobre la influencia de cada variable en el proceso de transporte.

En el caso de reacciones químicas, se estudiaron los efectos de las variables FIA sobre la cinética de mezclado en reacciones ácido-base, ya que éstas son de cinética rápida. Queda abierta la posibilidad de explorar la potencialidad del método con reacciones que produzcan cambios en el número de portadores de carga de la solución, pero de cinética más lenta. A través de la elección adecuada de las condiciones de trabajo ha sido posible evidenciar los efectos de la cinética de reacción en el proceso físico de mezclado entre reactantes.

De esta forma, el ICM ha mostrado su aptitud para el estudio de la dispersión en sistemas en flujo con y sin reacción química, lo que demuestra que presenta una gran potencialidad para el análisis de sistemas más complejos. Además, brinda información acerca del mecanismo de la dispersión en tubos abiertos y permite evaluar la contribución de cada

componente del sistema a la dispersión total. A diferencia del método tradicional, hace posible elucidar la redistribución radial de masa dentro del sistema en función del tiempo.

Más aún, con este método es posible aislar la parte de interés (inyección, transporte, detección) y estudiar el efecto de las variables operacionales en los procesos que ocurren en cada componente individual, sin necesidad de observar los restantes. También hace posible calcular el comportamiento del pulso inyectado a lo largo de todo el sistema por adición de las contribuciones de cada ente individual. La posibilidad de estudiar el proceso dispersivo por zonas (presentada en este trabajo por primera vez) permite comparar distintos sistemas en términos de la *performance* o rendimiento de cada uno de los elementos que lo componen.

Aplicaciones analíticas

La estrecha relación entre los perfiles ICM y el proceso de transferencia de masa dentro del sistema, permitió su aplicación analítica directa. Se mejoró la *performance* en sistemas con y sin reacción química a través de la reducción del radio del tubo en la determinación espectrofotométrica de trazas de Cr(VI) con 1,5-difenilcarbazona y la agitación mecánica del reactor (en lugar del cambio de geometría) en la minimización de la dispersión física con soluciones de CoSO_4 y en la reacción entre Fe(II) y ortofoenantrolina. En este último caso, el método permitió la elucidación del mecanismo por el cual la agitación del reactor disminuye la dispersión del pulso inyectado, así como encontrar la mejor forma de aprovechar sus efectos en la señal analítica.

Diseño de sistemas y minimización de la dispersión

En lo referente al diseño y geometría de sistemas FIA, la idea de contar con ecuaciones de diseño unívocas se considera casi una utopía para todo reactor que no sea recto. De hecho, es casi imposible predecir el comportamiento del flujo en sistemas en coil y anudados para cualquier valor posible que pueden tomar las variables operacionales.

La disminución del radio del tubo mostró ser un factor crítico para mejorar la *performance* de los sistemas en flujo. Si bien mediante esta estrategia se reduce significativamente la dispersión debida al transporte, una reducción en la dispersión total del sistema sólo será notoria al reducirse los volúmenes de todos los componentes del mismo. Como se mostró a lo largo del trabajo, si el volumen de inyección es del orden del volumen de la celda, la dispersión total estará determinada por esta última. Además, se pueden cometer errores en la evaluación de los efectos de las distintas variables sobre la dispersión, debido a que la celda actúa como una cámara de mezcla.

Por otro lado, a la luz de los hallazgos de este trabajo, se considera falsa la premisa de que, independientemente del radio de la tubería empleada, sistemas con igual relación largo de *loop* a largo de reactor (manteniendo constante la velocidad lineal de flujo) presenten la misma *performance*. Esta premisa que parece cumplirse para tubos con radio mayor o igual a 0.025 cm, no es válida para radios más pequeños. En este último caso, la disminución de la dispersión debida al transporte se ve opacada por el aumento de la dispersión debida a la detección y a la inyección. En los casos en que la premisa es verdadera, la ganancia obtenida al reducir el radio se manifiesta más en la frecuencia analítica (menor Δt_b) que en la sensibilidad. Por eso es conveniente minimizar $\left(\frac{l}{L}\right)_{1/2}$ (relación que se cumple para $D = 2$) en función del tiempo de residencia, ya que al reducirla, se aumenta (en valor absoluto) la pendiente de la curva D vs. S_V y se minimizan el D y el ancho del pico. Esta aseveración es muy importante a la hora del diseño de un sistema en flujo para el análisis de vestigios.

La velocidad lineal de flujo tiene poco peso en la dispersión en un ámbito muy amplio de tiempos de residencia, mientras que el efecto de L es marcado. De esta manera, para reducir D conviene reducir el radio del tubo, acortar los largos de los *manifolds* y disminuir, a su vez, la velocidad de flujo.

En una concepción más global, la clave para minimizar la dispersión del sistema en flujo es, sin lugar a dudas, atacar el problema de raíz: “romper” el perfil parabólico de velocidades para lograr la homogenización (o disminución) del gradiente radial de velocidades. Una estrategia viable es perturbar tal perfil mediante la agitación externa de las tuberías. Sin embargo, como la perturbación no se transmite apreciablemente por el fluido, la minimización de la dispersión se logra agitando tanto el *loop* como el reactor, lo que no es práctico desde el punto de vista experimental. Deben evaluarse alternativas tendientes al empleo de sistemas de propulsión (*v.g.*, flujo electroendosmótico), que generen perfiles laminares alternativos al perfil parabólico que se desarrolla en tubos rectos.

Si dicha ruptura es exitosa, el uso de la inyección temporal será sólo conveniente desde el punto de vista de la instrumentación y su versatilidad para variar el volumen de inyección, pero no necesariamente para optimizar la *performance* del sistema. La inyección *tandem stream* (o sándwich) parece ser una estrategia muy interesante para “sembrar” pequeños volúmenes de reactivo muy concentrado en el bolo de muestra. Esto genera una vía alternativa para que el reactivo alcance el centro de dicho bolo, sin necesidad de esperar a

que difunda desde la parte delantera y trasera de la zona de muestra, disminuyendo así la dispersión física.

Los sistemas de multiconmutación parecen ser muy versátiles y permiten incorporar todas las mejoras arriba mencionadas. Sobre este punto se está trabajando actualmente en nuestro laboratorio. Si bien la escala de *microchip* moviliza y apasiona al investigador, se encuentra en plena etapa de desarrollo y presenta, por ahora, muchísimos inconvenientes técnicos, en especial, en la forma de inyectar y detectar (y en la precisión obtenida).

Modelado y simulación

Con el objeto de simular los perfiles de concentración de una sustancia inyectada en un sistema FIA, se evaluaron dos técnicas de simulación: *random walk* y Cell-DEvS. Las salidas gráficas obtenidas pueden ser acumuladas generando una animación del movimiento del bolo de muestra, en donde puede verse la deformación que éste sufre y las zonas de mayor reacción.

Por otro lado, en ocasión de este trabajo se ha desarrollado un modelo fenomenológico que ajusta exitosamente las curvas ICM, permite extraer mayor información analítica de las mismas y calcular el coeficiente de dispersión IDQ, que muestra una concordancia excelente con los valores obtenidos experimentalmente. Sin embargo, parte de las bases de este modelo fenomenológico son refutadas por los resultados de la simulación: no existe una variación significativa de la cantidad de sustancia a lo largo de una posición radial como se había propuesto, sino que la cantidad tiende a ser más o menos constante.

Trabajos futuros podrán dirigirse a la minimización del IDQ en función de las variables operacionales. Esta tarea es sencilla de implementar, pero para aumentar su impacto analítico, deben conocerse las dependencias de los parámetros de los modelos con todas las variables operacionales (incluyendo la geometría del reactor). Para ello, se debe completar la información que se presenta en este trabajo.

Se ha planteado también un modelo alternativo basado en propiedades del bolo de muestra. En base a los resultados obtenidos hasta ahora con las simulaciones realizadas, se estima su estudio en un futuro cercano como una opción más que interesante, ya que las funciones tienen un significado físico directo y no fenomenológico. A su vez, estos resultados ayudarán en la búsqueda de las funciones matemáticas que modelen exitosamente las funciones $L_{eq}(t)$ y $\kappa_{eq}(t)$ del modelo.

Entre otras ventajas de las simulaciones realizadas, cabe resaltar que permiten analizar el efecto de variables operacionales que no fueron evaluadas experimentalmente. Por ejemplo, se demostró que la disminución del radio genera una disminución de la contribución del transporte a la dispersión, así como una disminución de la dispersión debida al inyector. También se pudo demostrar que para cualquier sistema en flujo monolínea, los coeficientes D e IDQ serán mayores que la unidad, para todo tiempo mayor a aquél en que se produce la relajación de las curvas ICM. Nótese que esta relajación está directamente relacionada con el instante en que la concentración del pulso inyectado en la rodaja más concentrada se hace menor que la concentración inicial. Este tiempo, que equivale al tiempo en que el largo del pulso inyectado se estiró aproximadamente al doble de longitud inicial, no depende fuertemente del radio del *loop* para radios mayores a 0.025 cm, pero se incrementa significativamente a medida que éste se reduce por debajo de dicho valor. Esto permite ganar tiempo de reacción sin perder sensibilidad debido a la dispersión física del pulso inyectado.

Si bien no se han explotado en este trabajo, se han dado los lineamientos que permitirán realizar la simulación de patrones secundarios de flujo de manera apropiada. En caso de llevarse a cabo esta tarea en un futuro, deberá buscarse la correlación con la configuración espacial del reactor que maximice la aparición de dichos patrones de flujo.

Finalmente, la aplicación del método de simulación Cell-DEvS es atractiva, puesto que trabaja con la concentración de cada celda, lo que hace fácil incorporar el cálculo del aporte de una reacción química a la dispersión. Sin embargo, queda bastante trabajo por realizar para optimizar la simulación a través del mismo. Se debe reestructurar la herramienta de simulación a fin de poder acoplar reglas de transición en paralelo. Estos trabajos se están llevando a cabo en la actualidad. Por otro lado, también se deja abierta la posibilidad de realizar la simulación y el modelado de sistemas con reacción química a través de la detección ICM.

En síntesis

A lo largo de este trabajo se han estudiado diversas estrategias para predecir y alcanzar un control adecuado de la dispersión en las técnicas en flujo. El uso y el entendimiento de las mismas se considera de suma importancia para su aplicación exitosa en diversas ramas de la química, lo que impactaría favorablemente en términos sociales y económicos. Desde este punto de vista, es importante tender a una interacción activa entre la industria local y las

universidades, ambas en franco retroceso en nuestro país. En lo referente al análisis químico, estas técnicas son una opción competitiva para ser incorporadas en los diferentes estadios del control de procesos realizado en la industria nacional, ya que en general no se utilizan actualmente (y/o no se conocen). Por otro lado, estos desafíos mutuos nutren y activan la investigación en las universidades y entusiasman a las nuevas generaciones para seguir adelante con esta profesión. Desde esta perspectiva encararé la realización de los proyectos futuros.

Apéndices

Apéndice 1

Modelado Matemático

Resumen e índice

En este apéndice se deduce la ecuación $G^*(t)$ de los modelo matemáticos generados. Se presentan las formulas de propagación de errores de ciertos parámetros alternativos definidos a lo largo del Capítulo 4 y las ecuaciones de los distintos modelos escritos en el lenguaje de regresión de Sigma Plot®

Deducción de la ecuación $G^*(t)$.....	399
Modelo original.....	399
Modelo alternativo	401
Propagación de errores.....	403
De k_2 a través del ajuste de k_4	403
Ecuaciones en Sigma Plot® de los modelos utilizados	404
ICM-0	404
Observaciones	404
Ecuaciones	404
Variables	405
Valores iniciales de los parámetros	405
ICM-0p.....	405
Observaciones	405
Ecuaciones	405
Variables	405
Valores iniciales de los parámetros	405
Restricciones	406
ICM-1	406
Observaciones	406
Ecuaciones	406
Variables	406
Valores iniciales de los parámetros	406
ICM-3	406
Observaciones	406
Ecuaciones	406
Variables	407

Valores iniciales de los parámetros	407
ICM-5	407
Observaciones	407
Ecuaciones	407
Variables	408
Valores iniciales de los parámetros	408
ICM-6	408
Observaciones	408
Ecuaciones	408
Variables	408
Valores iniciales de los parámetros	408
ICM-7	409
Observaciones	409
Ecuaciones	409
Variables	409
Valores iniciales de los parámetros	409
Ecuaciones en MathLab® del modelo final utilizado.....	409
$S_{eq}(t)$	409
$L_{eq}(t)$	410
Calculo de t_a	410
Minimización t_a	410
$G^*(t)$	410
IDQ(t).....	410
Ancho de pico en la base (Δt_b).....	411

Deducción de la ecuación $G^*(t)$

Modelo original

La conductancia final del sistema (considerando al *loop* en la posición inyectada) está relacionada con los parámetros del sistema a través de la Ecuación 4-1 y puede ser representada esquemáticamente por la Figura Ap1-1.

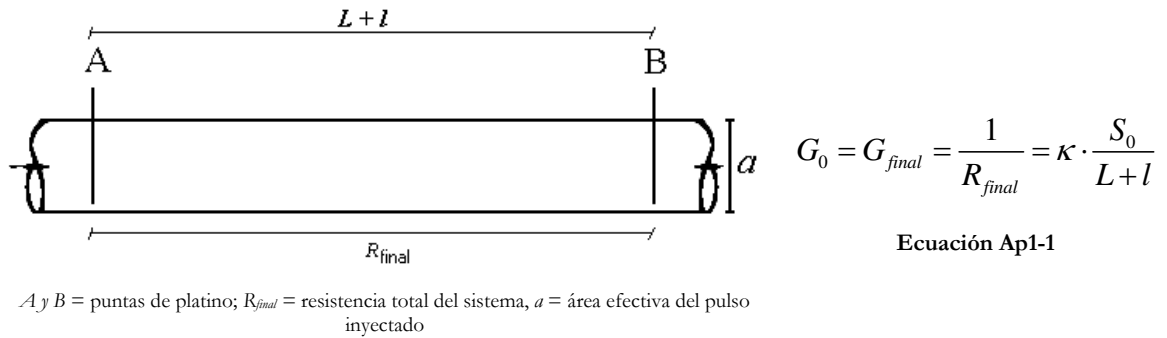


Figura Ap1-1: Esquema del sistema de medición

donde, κ la conductancia específica del carrier, S_0 la superficie del radio del tubo ($\pi \cdot r^2$), y ($L + l$) la distancia que separa los electrodos.

Para llegar a esta ecuación se consideró que el pulso inyectado puede ser representado dentro del tubo como un cilindro de radio y largo variable en función del tiempo (simbolizado por $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$ respectivamente). La resistividad del carrier que rodea radialmente al pulso inyectado no necesariamente es la misma por eso aparece primado en la ecuación. Sin embargo, como se considera esencialmente al pulso confinado en el cilindro puede decirse que ambas resistividades son iguales.

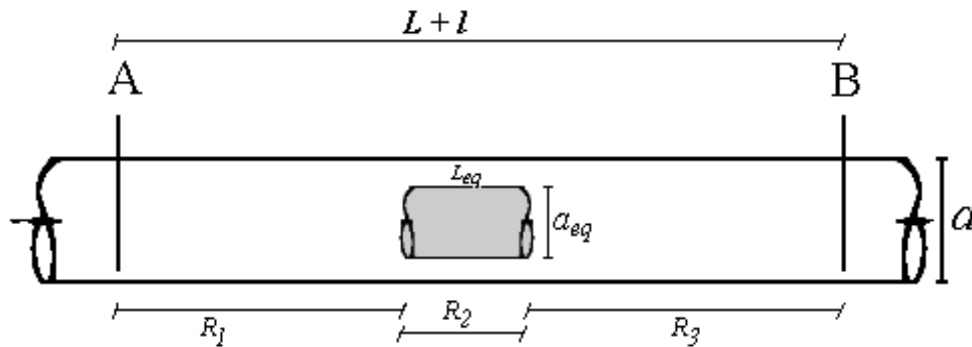


Figura Ap1-2: Modelo de las secciones del sistema

donde R_1 , R_2 y R_3 representan las resistencias de las distintas secciones del sistemas. A partir de este esquema puede obtenerse el circuito eléctrico equivalente, como se muestra en la siguiente figura:

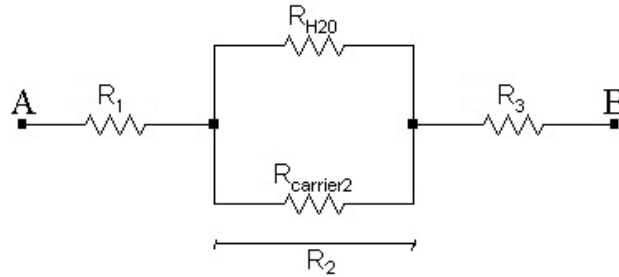


Figura Ap1-3: Circuito eléctrico equivalente

Como puede verse, el circuito eléctrico equivalente consta de tres resistencias en serie, siendo R_2 influenciada por las dimensiones del pulso inyectado. Por otra parte R_1 y R_3 dependen directamente de las dimensiones de los conductos utilizados y de la conductividad específica del carrier. La conductancia total del sistema es la que se mide entre los puntos A y B.

De esta manera, se pueden aplicar las leyes generales de la electricidad que vinculan la resistencia total de un circuito con la resistencias individuales que lo componen, dependiendo de que éstas ultimas se encuentren conectadas en serie o en paralelo. La resistencia total del circuito presentado en la figura anterior queda expresada como se indica en la Ecuación 4-2.

$$R_{total} = \frac{1}{G_{total}} = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_{carrier2}} + \frac{1}{R_{H_2O}}} + R_3$$

Ecuación Ap1-2

Como la resistencia del carrier es mucho menor que la resistencia de la muestra (más de cinco órdenes de magnitud), puede suponerse que $(R_{carrier2})^{-1} \gg (R_{H_2O})^{-1}$.

$$R_{total} = \frac{1}{G_{total}} = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_{carrier2}} + \cancel{\frac{1}{R_{H_2O}}}} + R_3 = R_1 + R_{carrier2} + R_3$$

Ecuación Ap1-3

Cada componente de esta ecuación puede escribirse en términos de la Ecuación 4-1 teniendo en cuenta, la resistividad específica de cada sustancia, la longitud y la superficie que ocupan las mismas. Como se supone a toda la muestra confinada en el cilindro equivalente, las conductividades (o resistividades) específicas son iguales a la del ácido nítrico 0.8 M, o a la del agua bidestilada. Por otro lado la longitud de R_1 y R_3 , puede calcularse como el largo total $(L + l)$ menos $L_{eq}(t)$. Así,

$$R_{total} = \rho_{HNO_3} \cdot \frac{(L + l - L_{eq}(t))}{S_0} + \rho_{HNO_3} \cdot \frac{L_{eq}(t)}{(S_0 - S_{eq}(t))}$$

Ecuación Ap1-4

Dividiendo esta expresión por la Ecuación 4-1, se obtiene la expresión para $G^*(t)$ total del sistema que analíticamente es la que sigue:

$$G^*(t) = \frac{G_{total}(t)}{G_0} = \frac{R_0}{R_{total}(t)} = \frac{1}{1 + \frac{L_{eq}(t)}{L + l} \cdot \left(1 + \frac{S_0}{S_0 - S_{eq}(t)}\right)}$$

Ecuación Ap1-5

Modelo alternativo

Este modelo considera a la muestra como ocupando un cilindro que llena todo el radio del tubo (sección S_0), de largo variable ($L_{eq}(t)$), y con una resistividad específica $\rho_{eq}(t)$ que esta determinada por la concentración equivalente $C_{eq}(t)$ de dicho cilindro. La deducción de la expresión de $G^*(t)$ es similar a la del modelo 1 hasta la Ecuación 4-2, a partir de la cuál puede plantearse:

$$R_{total} = R_1 + R_{muestra} + R_3 = \rho_{carrier} \cdot \frac{(L + l - L_{eq}(t))}{S_0} + \rho_{eq}(t) \cdot \frac{L_{eq}(t)}{(S_0)}$$

Ecuación Ap1-6

La resistividad normalizada por la resistividad final es:

$$\frac{R_{total}}{R_0} = \frac{\rho_{carrier} \cdot \frac{(L+l-L_{eq}(t))}{S_0} + \rho_{eq}(t) \cdot \frac{L_{eq}(t)}{(S_0)}}{\rho_{carrier} \cdot \frac{(L+l)}{S_0}}$$

Ecuación Ap1-7

De aquí puede deducirse simplemente la ecuación para $G^*(t)$:

$$G^*(t) = \frac{G_{total}(t)}{G_0} = \frac{R_0}{R_{total}(t)} = \frac{1}{1 + \frac{L_{eq}(t)}{L+l} \cdot \left(\frac{\rho_{eq}(t)}{\rho_{carrier}} - 1 \right)}$$

Ecuación Ap1-8

El término $\rho_{eq}(t)$ puede relacionarse con la conductividad específica y la concentración equivalente del cilindro de acuerdo a lo presentado en el Capítulo 3:

$$\rho_{eq}(t) = \frac{1}{\kappa_{eq}(t)}$$

Ecuación Ap1-9

Luego la ecuación toma la siguiente forma, valiendo 1 cuando $\kappa_{eq}(t) = \kappa_{carrier}(t)$ independientemente de $L_{eq}(t)$:

$$G^*(t) = \frac{G_{total}(t)}{G_0} = \frac{R_0}{R_{total}(t)} = \frac{1}{1 + \frac{L_{eq}(t)}{L+l} \cdot \left(\frac{\kappa_{carrier}}{\kappa_{eq}(t)} - 1 \right)}$$

Ecuación Ap1-10

La conductividad específica puede relacionarse con $C_{eq}(t)$ considerando los aspectos teóricos de esta propiedad discutidos en el Capítulo 3:

$$\kappa_{eq}(t) = \Lambda_{eq}(t) \cdot C_{eq}(t) = \left(\Lambda_{\infty} - k \cdot \sqrt{C_{eq}(t)} \right) \cdot C_{eq}(t)$$

Ecuación Ap1-11

Por otro lado, si se compara esta ecuación con la Ecuación 4-3 puede observarse la similitud entre ambas:

$$\frac{\kappa_{carrier}}{\kappa_{eq}(t)} - 1 = 1 + \frac{S_0}{S_0 - S_{eq}(t)}$$

Ecuación Ap1-12

Propagación de errores

De k_2 a través del ajuste de k_4

Como se mostró en el capítulo 4, existe una forma alternativa de ajustar el valor de k_2 a través del cálculo de $t_{0.5}$ ($= k_4 \cdot t_2$) a través del ajuste de k_4 . De esta forma, k_2 se puede escribir genéricamente como función de las demás variables.

$$k_2 = f(k_1, t_1, t_2, k_4) = \frac{L+l}{l} \cdot \left[1 + \left(1 - \left(\exp \left(-\frac{2 \cdot k_1 \cdot u_{\max}}{a^2} \cdot (k_4 \cdot t_2 - t_1) \right) \right)^2 \right)^{-1} \right]^{-1}$$

Ecuación Ap1-13

Para reducir la expresión del error de k_2 , se calcula primero el error de $t_{0.5}$ como:

$$\Delta t_{0.5} = \sqrt{\left(\frac{\partial(k_4 \cdot t_2)}{\partial k_4} \cdot \Delta k_4 \right)^2 + \left(\frac{\partial(k_4 \cdot t_2)}{\partial t_2} \cdot \Delta t_2 \right)^2}$$

Ecuación Ap1-14

donde el símbolo Δ representa el error absoluto de los parámetros estimado como el intervalo de confianza al 95%.

El error de k_2 puede calcularse de forma similar como:

$$\Delta k_2 = \sqrt{\left(\frac{\partial k_2}{\partial k_1} \cdot \Delta k_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial k_2}{\partial t_1} \cdot \Delta t_1 \right)^2 + \left(\frac{\partial k_2}{\partial t_{0.5}} \cdot \Delta t_{0.5} \right)^2}$$

Ecuación Ap1-15

La mayor suposición realizada para esta forma de propagación de errores es que los distintos parámetros son independientes entre sí. Ésto no es estrictamente correcto debido al grado de dependencia entre parámetros mostrado en el capítulo 4 y se deberían incluir términos de covarianza en la propagación. Sin embargo el cálculo del error se complica y se lo ha considerado considerándose que innecesario para los fines de este trabajo.

$$\Delta k_2 = ABS \left(\frac{4 \cdot u_{\max} \cdot \exp\left(\frac{4 \cdot k_1 \cdot u_{\max}}{a^2} (t_{0.5} + t_1)\right) \cdot (L + l)}{a^2 \cdot l \cdot \left(2 \cdot \exp\left(\frac{4 \cdot k_1 \cdot t_{0.5} \cdot u_{\max}}{a^2}\right) - \exp\left(\frac{4 \cdot k_1 \cdot t_1 \cdot u_{\max}}{a^2}\right)\right)^2} \right) \cdot \sqrt{\left((t_{0.5} - t_1) \cdot \Delta k_1\right)^2 + (k_1 \cdot \Delta t_{0.5})^2 + (k_1 \cdot \Delta t_1)^2}$$

Ecuación Ap1-16

El error absoluto calculado a través de esta fórmula, dividido por el valor de k_2 varía generalmente entre el 2 y el 8%.

Ecuaciones en Sigma Plot® de los modelos utilizados

Las siguientes secciones transcriben la programación de las ecuaciones utilizadas para el ajuste de las curvas experimentales. Las mismas están escritas en el lenguaje propio de programación de Sigma Plot® y el puede consultarse en “Programming Guide” de dicho software¹⁷¹.

La planilla de SigmaPlot es similar a la de MS-Excel. Los datos experimentales, variables operacionales y valores iniciales de los parámetros se dispusieron de la siguiente manera:

Columna 1: Tiempo (t)

Columna 2: Conductividad o conductividad recuperada (G , G^*)

Columna 3: Fila 1: Largo del reactor (L); Fila 2: flujo volumétrico (q); Fila 3: radio del tubo (a), Fila 4: Largo del *loop* (l).

Columna 6: Fila 1: t_1 , Fila 2: t_2 ; Fila 3: k_1 , Fila 4: k_5 , Fila 5: k_2 .

ICM-0

Observaciones

Modelo original desarrollado. Ajuste independiente de t_1 , t_2 , k_1 , k_5 , y k_2 .

Ecuaciones

```
pi=3.14159265359
L=col(4,1,1)
q=col(4,2,2)
a=col(4,3,3)
lo=col(4,4,4)

gmax=mean(g[data(int(count(g)*.99),count(g))])
```

```
'gmax=1.01
So=pi*a^2
v=q/So/60
vmax=2*v

req = if(t<t1, a, a*exp(-2*k1/a^2*vmax*(t-t1)) )
Seq=pi* req^2

L2 = k2*lo / (1+exp(k3*(t-t2)) )

y = gmax* (So - Seq) / ( (So - Seq) * (1+L2/(lo+L)) + So*L2/(lo+L))

fit y to g
```

Variables

```
t = col(1)
g = col(2)
```

Valores iniciales de los parámetros

```
t1 = col(6,1,1)
t2 = col(6,2,2)
k1 = col(6,3,3)
k2 = col(6,4,4)
k3 = col(6,5,5)
```

ICM-0p

Observaciones

Ídem ICM-0, pero ajustando también el parámetro p en el perfil de velocidades.

Ecuaciones

```
pi=3.14159265359
L=col(4,1,1)
q=col(4,2,2)
a=col(4,3,3)
lo=col(4,4,4)

gmax=mean(g[data(int(count(g)*.99),count(g))])
'gmax=1.01
So=pi*a^2
u=q/So/60
umax=u*(p+2)/p

req = if(p=2,if(t<t1, a, a*exp(-2*k1/a^2*umax*(t-t1)) ), if(t<t1, a, exp( ln( (2-
p)*(-k1*umax*p/a^p*(t-t1) + a^(2-p)/(2-p)) ) / (2-p) ) ) )

Seq=pi* req^2

L2 = k2*lo / (1+exp(k3*(t-t2)) )

y = gmax* (So - Seq) / ( (So - Seq) * (1+L2/(lo+L)) + So*L2/(lo+L))

fit y to g
```

Variables

```
t = col(1)
g = col(2)
```

Valores iniciales de los parámetros

```
t1 = col(6,1,1)
t2 = col(6,2,2)
k1 = col(6,3,3)
k2 = col(6,4,4)
```

```
k3 = col(6,5,5)
p = col(6,6,6)
```

Restricciones

$p > 0$

ICM-1

Observaciones

Ídem que ICM-0, pero trata de salvar la interdependencia de k_1 y k_2 incluyendo k_2 en la ecuación de $Seq(t)$.

Ecuaciones

```
pi=3.14159265359
L=col(4,1,1)
q=col(4,2,2)
a=col(4,3,3)
lo=col(4,4,4)

gmax=mean(g[data(int(count(g)*.99),count(g))])
'gmax=1.01
So=pi*a^2
v=q/So/60
vmax=2*v

req = if(t<t1, a, a*exp(-2*k1*k2/a^2*vmax*(t-t1)) )
Seq=pi* req^2

'L1= if(t<t1, lo+vmax*t, lo+vmax*t1)

L2 = k2*lo/(lo+L) / (1+exp(k3*(t-t2)) )

y = gmax* (So - Seq) / ( (So - Seq) * (1+L2) + So*L2)

fit y to g
```

Variables

```
t = col(1)
g = col(2)
```

Valores iniciales de los parámetros

```
t1 = col(6,1,1)
t2 = col(6,2,2)
k1 = col(6,3,3)
k2 = col(6,4,4)
k3 = col(6,5,5)
```

ICM-3

Observaciones

Ídem que ICM-1, pero no ajusta t_f . sino que toma la relación encontrada con l y u_{\max} .

Ecuaciones

```
pi=3.14159265359
L=col(4,1,1)+col(4,5,5)
q=col(4,2,2)
```

```

a=col(4,3,3)
lo=col(4,4,4)+col(4,6,6)

gmax=mean(g[data(int(count(g)*.99),count(g))])
'gmax=1.01
So=pi*a^2
v=q/So/60
vmax=2*v
t1=lo/vmax

req = if(t<t1, a, a*exp(-2*k1*k2/a^2*vmax*(t-t1)) )
Seq=pi* req^2

L2 = lo*k2/(1+exp(k3*(t-t2)) )

y = gmax* (So - Seq) / ( (So - Seq) * (1+L2/(lo+L)) + So*L2/(lo+L))

fit y to g

```

Variables

```

t = col(1)
g = col(2)

```

Valores iniciales de los parámetros

```

t2 = col(6,2,2)
k1 = col(6,3,3)
k2 = col(6,4,4)
k3 = col(6,5,5)

```

ICM-5

Observaciones

Calcula $t_{0.5}$ (variable t50) de la curva. t3 se usa para poder obtener en valor de $t_{0.5}$ calculado, pero no afecta al ajuste.

Ecuaciones

```

pi=3.14159265359
L=col(4,1,1)+col(4,5,5)
q=col(4,2,2)
a=col(4,3,3)
lo=col(4,4,4)+col(4,6,6)

gat_2=0.65
i_tat05=lookup(gat_2, g)
t50=interpolate( {g[i_tat05-1], g[i_tat05+1]}, {t[i_tat05-1], t[i_tat05+1]},
{gat_2})

gmax=mean(g[data(int(count(g)*.99),count(g))])
'gmax=1.01

So=pi*a^2+t3*0
v=q/So/60
vmax=2*v

req = if(t<t1, a, a*exp(-k1*2/a^2*vmax*(t-t1)) )
Seq=pi* req^2

k2=(1/gat_2-1)*(L+lo)/lo * ( 1 + ( 1- (exp(-k1*2/a^2*vmax*(t50-t1)))^2 )^(-1)
)^(-1)

L2 = lo*k2 / (1+exp(k3*(t-t2)) )

y = gmax* (So - Seq) / ( (So - Seq) * (1+L2/(lo+L)) + So*L2/(lo+L))

```

fit y to g

Variables

```
t = col(1)
g = col(2)
gat=0.50
ii_tat05=lookup(gat, g)
```

Valores iniciales de los parámetros

```
t1 = col(6,1,1)
t2 = col(6,2,2)
t3 = interpolate( {g[ii_tat05-1], g[ii_tat05+1]}, {t[ii_tat05-1], t[ii_tat05+1]},
{gat})
k1 = col(6,3,3)
k2 = col(6,4,4)
k3 = col(6,5,5)
```

ICM-6

Observaciones

Incorpora k_4

Ecuaciones

```
pi=3.14159265359
L=col(4,1,1)+col(4,5,5)
q=col(4,2,2)
a=col(4,3,3)
lo=col(4,4,4)+col(4,6,6)

gmax=mean(g[data(int(count(g)*.99),count(g))])
'gmax=1.01

So=pi*a^2
v = q/So/60
vmax = 2*v

req = if(t<t1, a, a*exp(-k1*2/a^2*vmax*(t-t1)) )
Seq=pi* req^2

k2=(L+lo)/lo * ( 1 + ( 1- (exp(-k1*2/a^2*vmax*(k4*t2-t1)))^2 )^(-1) )^(-1)

L2 = lo*k2 /(1+exp(k3*(t-t2)) )

y = gmax* (So - Seq) / ( (So - Seq) * (1+L2/(lo+L)) + So*L2/(lo+L))

fit y to g
```

Variables

```
t = col(1)
g = col(2)
```

Valores iniciales de los parámetros

```
t1 = col(6,1,1)
t2 = col(6,2,2)
k1 = col(6,3,3)
k4 = col(6,4,4)
k3 = col(6,5,5)
```

ICM-7

Observaciones

No incluye l en el cálculo de $L_{eq}(t)$. De esta forma, se encuentra en el valor k_2 ajustado una dependencia lineal con l . Se utilizó para evaluar si el error experimental en la evaluación de l podría estar afectando a k_2 .

Ecuaciones

```
pi=3.14159265359
L=col(4,1,1)+15
q=col(4,2,2)
a=col(4,3,3)
lo=col(4,4,4)+10.75

gmax=mean(g[data(int(count(g)*.99),count(g))])
'gmax=1.01
So=pi*a^2
v=q/So/60
vmax=2*v

req = if(t<t1, a, a*exp(-k1*(t-t1)) )
Seq=pi* req^2

L2 = k2/(lo+L) / (1+exp(k3*(t-t2)) )

y = gmax* (So - Seq) / ( (So - Seq) * (1+L2) + So*L2)

fit y to g
```

Variables

```
t = col(1)
g = col(2)
```

Valores iniciales de los parámetros

```
t1 = col(6,1,1)
t2 = col(6,2,2)
k1 = col(6,3,3)
k2 = col(6,4,4)
k3 = col(6,5,5)
```

Ecuaciones en MathLab® del modelo final utilizado

Las siguientes secciones transcriben la programación de las ecuaciones utilizadas para el cálculo de las diferentes funciones del modelo. Las mismas están escritas en el lenguaje propio de programación de MathLab® M-file..

$S_{eq}(t)$

```
function f = Seq(q,a,t1,k1,t)
%usos
%Seq_de_t(q,a,t1,k1, conduct_int(:,1));
%figure; plot(conduct_int(:,1), Seq_de_t(q,a,t1,k1, conduct_int(:,1)) )

umax= 2*q/(pi*a^2*60);

f = pi*(a*(exp(-2*k1/a^2*umax*(t-t1)) .* (t>t1) + 1 .* ~(t>t1)) ).^2;
```

$L_{eq}(t)$

```
function f = Leq(lo,t2,k5,k3,t)
%usos
%Leq_de_t(largo_l+VM, t2, k5, k3, conduct_int(:,1));
%figure; plot(conduct_int(:,1),Leq_de_t(largo_l+VM, t2, k5, k3,
conduct_int(:,1)))

f = (lo-k5.*t.^0.5)./(1+exp(k3*(t-t2)));
```

Calculo de t_a

```
function f = calc_ta( lo,t2, k5, k3)

f =fmin('minimiza_ta', 0.2*t2, 0.9*t2,[], lo, t2, k5, k3);
```

Minimización t_a

```
function f = minimiza_ta(ta, lo,t2, k5, k3)

f= abs(exp(k3*ta)*(k5*exp(2*k3*ta) + exp(k3*t2 + k3*ta)*(4*k3^2*ta^(3/2) + 3*k5)
+ exp(2*k3*t2)*(3*k5 - 4*k3^2*ta^(3/2))) + k5*exp(3*k3*t2));
```

$G^*(t)$

```
function f = Geq_de_t(L,lo,q,a,t1,t2,k1,k5, k3,t)
if nargin == 2;
    t=lo;
    lo=L(1,2);
    q=L(1,3);
    a=L(1,4);
    t1=L(1,5);
    t2=L(1,6);
    k1=L(1,7);
    k5=L(1,8);
    k3=L(1,9);
    L =L(1,1);
end

So=pi*a^2;

f = (So - Seq_de_t(q,a,t1,k1,t))./( (So - Seq_de_t(q,a,t1,k1,t)).*(1 +
Leq_de_t(lo,t2,k5,k3,t)./(L + lo)) + So.*Leq_de_t(lo,t2,k5,k3,t)./(lo + L) ) ;
```

IDQ(t)

```
function f = IDQ_de_t(L,lo,q,a,t1,t2,k1,k5,k3,t)

if nargin == 2;
    t=lo;
    lo=L(1,2);
    q=L(1,3);
    a=L(1,4);
    t1=L(1,5);
    t2=L(1,6);
    k1=L(1,7);
    k5=L(1,8);
    k3=L(1,9);
    L =L(1,1);
end

g=1;

switch size(t,2);
    case 0;

        case 1
            tiempos=t(1,1);
```

```

switch tiempos;
case 0
    g = 1 ;
otherwise;
    tiempo=0:0.01:tiempos;
    Geq_par=Geq2_de_t(L,lo,q,a,t1,t2,k1,k5, k3,tiempo);
    h = (tiempos.*Gm_L(L, lo))./(tiempos.*Gm_L(L, lo) - trapz(tiempo,
Geq_par));

    g=h;
end ;

otherwise;
contador=2;
Gm__L=Gm_L(L, lo);
while contador <= size(t,2);
    tiempo=t(1,1:contador);
    Geq_par=Geq2_de_t(L,lo,q,a,t1,t2,k1,k5, k3,tiempo);
    h = (tiempo(1,contador).*Gm__L)./(tiempo(1,contador).*Gm__L -
trapz(tiempo, Geq_par));

    g= [g [h]];
    contador=contador+1;
end ;
end;

f = g;

```

Ancho de pico en la base (Δt_b)

```

function f = Deltatb( lo,t2, k5, k3)

g =fmin('minimiza_ta', 0.2*t2, 0.9*t2,[], lo, t2, k5, k3);

f = t2+ln(99999)/k3-g;

```

Apéndice 2

Algoritmos de simulación

Resumen e índice

En este apéndice se presentan los diferentes algoritmos de simulación generados en este trabajo de tesis. Los mismos son originales del autor y están escritos en el lenguaje de programación *script* de MATLAB®.

Algoritmo “Picos”	415
Detección.....	418
Conductimétrica.....	418
Integrada.....	418
Puntual.....	420
Detección “óptica”	424
Segmento de tubo como celda (Volumen variable)	424
Segmento de tubo como celda (Volumen fijo)	425
Celda de detección de volumen y dimensiones fijas	425
Gráfico del bolo de muestra	426
Método “Random Walk”	428
Estructura básica.....	428
Funciones asociadas	429
Simulación de la inyección	430
Inyección “Random Radial”	430
Inyección “Random”	430
Inyección “Homogenea cuasi random”	430
Inyección “Random Homo”	430
Transporte	432
Original.....	432
Promedio de velocidad	432
Integral de velocidad	432
Rebote plano (misma dirección).....	433
Rebote angular.....	435
Difusión radial infinita	436
Método “Cell-Devs”	437

Algoritmo “Picos”

```
function picos_ = picos_eval(Datos)

numero_filas = size(Datos(:,1),1);
if numero_filas < 10
    errordlg('No hay suficiente informacion para procesar', 'Error')
    return
end

pico_numero = 0;
x=1;
y=1;
z=1;

picos_ref=char('descripción', 'tmax', 'señal', 'señal - base', 'ta', 'señal en
ta', 'tb', 'señal en tb', '^tb', 't_in_media_alt', 't_f_media_alt', '^tb½',
'integral', 'int.-base')
picos_ref2=char('Descripción: ', 't_{max} = ', 'Señal = ', 'Señal - base = ', 't_a
= ', 'Señal en t_a = ', 't_b = ', 'Señal en t_b = ', '\Deltat_b = ', 't_{inicial
1/2} = ', 't_{final 1/2} = ', '\Deltat_b_½ = ', 'Área = ', 'Área corr. = ' )
picos_dat=zeros(14,1);

valor1 = Datos(1, 1);
valor2 = Datos(2, 1);
anchomin = ceil(0.5 / (valor2 - valor1));
inter = ceil((1 + anchomin));

%calculo la estabilidad de la linea de base
suma = 0;
suma2 = 0;
for contador = 1:(3 * anchomin);
    suma = suma + Datos(contador, 2);
    suma2 = suma2 + Datos(contador, 2) ^ 2;
end

desv_est = sqrt((suma2 - suma ^ 2 / contador) / (contador - 1));
if desv_est < 5e-4
    desv_est = 5e-4
end

%Estos valores representan cundo un pico aparece (cuanto en mV se aparta la señal
cuando en mV la señal se confunde con la linea de base
pendiente_media=polyfit(Datos(1:(4 * anchomin),1),Datos(1:(4 * anchomin),1),2);
if pendiente_media < 5e-4
    pendiente_media = 5e-4
end
valorlimsu= pendiente_media(1,1);
valorlimba= 3*pendiente_media(1,1);

Data1 = tomadat(1, anchomin, Datos, numero_filas);
X2 = Data1(1,1);
Y2 = Data1(1,2);
%empieza a recorrer los valores en DataList
x=(1 + anchomin);
while x < numero_filas
    X1 = X2;
    Y1 = Y2;
    Data1 = tomadat(x, x + anchomin, Datos, numero_filas);
    X2 = Data1(1,1);
    Y2 = Data1(1,2);
    %si el valor de la pendiente es mayor a lo prefijado, entonces detecta
    %el principio del pico
    if (Y2 - Y1) / (X2 - X1) > valorlimsu & (Y2 > (Y1 + 2*desv_est))
        max_X = 0;
        max_y = 0;
        basex1 = X1;(0.6 * X1 + 0.4 * X2);
        basey1 = Y1;(0.6 * Y1 + 0.4 * Y2);

        for y = (x + 1 + anchomin):inter:(numero_filas)
            X1 = X2;
            Y1 = Y2;
            Data1 = tomadat(y, y + anchomin, Datos, numero_filas);
            X2 = Data1(1,1);
```

```

Y2 = Data1(1,2);

%va tomando en cuenta cual es el maximo del pico en cuestion
if Data1(1,4) > max_y
    max_X = Data1(1,3);
    max_y = Data1(1,4);
end

%se fija si el pico termino
if (Y2 - Y1) / (X2 - X1) < 0 ;
    for z = (y + y - x+ 1 + anchomin):(inter):numero_filas ;
        X1 = X2;
        Y1 = Y2;
        Data1 = tomadat(z, z + anchomin*4, Datos, numero_filas);
        X2 = Data1(1,1);
        Y2 = Data1(1,2);

        %va tomando en cuenta cual es el maximo del pico en cuestion
        if Data1(1,4) > max_y ;
            max_X = Data1(1,3);
            max_y = Data1(1,4);
        end

        if (Y2 < (Y1+desv_est/40)) & (Y2 > (Y1-desv_est/40))
            basex2 = (0.6 * X2 + 0.4 * X1);
            basey2 = (0.6 * Y2 + 0.4 * Y1);
            m = (basey2 - basey1) / (basex2 - basex1);
            B = ((basey2 + basey1) - m * (basex2 + basex1)) / 2;
            medio1 = 0;
            medio2 = 0;

            %Valor en tiempo de lado ascendente a media altura
            for zz = x: (x + (z - x) / 2);
                if Datos(zz, 2) > (max_y - (m * max_X + B)) / 2 + (m * max_X
+ B)
                    medio1 = Datos(zz, 1);
                    break %sale del for zz
                end
            end
            zz = zz + 3 * anchomin;

            %Valor en tiempo de lado descendente a media altura
            for zz = zz:z
                if Datos(zz, 2) < (max_y - (m * max_X + B)) / 2 + (m * max_X
+ B)
                    medio2 = Datos(zz, 1);
                    break %sale del for zz
                end
            end

            %Calculo la integral del pico
            integral = 0;
            for zz = x:(z - 1);
                if zz < numero_filas - 1
                    X__1 = Datos(zz, 1);
                    Y__1 = Datos(zz, 2);
                    X__2 = Datos(zz + 1, 1);
                    Y__2 = Datos(zz + 1, 2);
                    integral = integral + (X__2 - X__1) * (Y__1 + Y__2) / 2;
                end
            end
            %corrijo la integral restada la de la base
            integralbase = integral - ((basey2 + basey1) / 2) * (basex2 -
basex1);

            %guarda informacion del pico
            pico_numero = pico_numero + 1;
            picos_dat=[ picos_dat [pico_numero ; max_X; max_y;max_y - (m *
max_X + B) ; basex1; basey1; basex2; basey2; basex2 - basex1 ; medio1; medio2;
medio2 - medio1;integral ;integralbase ]];

            disp('terminó el pico')
            break %sale del for z
        end %cierra el If Abs((Y2 - Y1) / (X2 - X1)) < valorlimba

        %si el final del pico no se ha detectado
        if z >= numero_filas - anchomin + 2

```

```

disp(strcat('El final del pico no detectado: ',
num2str(pico_numero+1)))

    basex2 = Datos(z, 1);
    basey2 = Datos(z, 2);
    m = (basey2 - basey1) / (basex2 - basex1);
    B = ((basey2 + basey1) - m * (basex2 + basex1)) / 2;
    medio1 = 0;
    medio2 = 0;

    %Valor en tiempo de lado ascendente a media altura
    for zz = x:(x + (z - x) / 2);
        if Datos(zz, 2) > (max_y - (m * max_X + B)) / 2 + (m * max_X
+ B)
            medio1 = Datos(zz, 1);
            break
        end
    end

    %Valor en tiempo de lado descendente a media altura
    for zz = zz:z
        if Datos(zz, 2) < (max_y - (m * max_X + B)) / 2 + (m * max_X
+ B)
            medio2 = Datos(zz, 1);
            break
        end
    end

    %Calculo la integral del pico
    integral = 0;
    for zz = x:(z - 1)
        if zz < numero_filas - 1
            X__1 = Datos(zz, 1);
            Y__1 = Datos(zz, 2);
            X__2 = Datos(zz + 1, 1);
            Y__2 = Datos(zz + 1, 2);
            integral = integral + (X__2 - X__1) * (Y__1 + Y__2) / 2;
        end
    end
    %corrijo la integral restada la de la base
    integralbase = integral - ((basey2 + basey1) / 2) * (basex2 -
basex1);

    %guarda informacion del pico
    pico_numero = pico_numero + 1;
    picos_dat=[ picos_dat [pico_numero ; max_X; max_y;max_y - (m *
max_X + B) ; basex1; basey1; basex2; basey2; basex2 - basex1 ; medio1; medio2;
medio2 - medio1;integral ;integralbase ]];
    break
end % sale del if que genero por si el pico no se termino.

end %next Z
y = z;
break
end %end if
end %next y
x = y + 1;
end %end if
x = x + inter;
end %next x

%Salida de la Función:
%Genero la representacion grafica de los pico y sus parámetros
for graf=2:size(picos_dat,2)
    figure('Name',strcat('Pico número: ', num2str(graf-1)))
    plot(Datos(:,1), Datos(:,2), 'b', 'LineWidth',1.5)
    hold on
    plot( [picos_dat(2,graf) picos_dat(2,graf)], [0 picos_dat(3,graf)], 'k',
[picos_dat(2,graf) picos_dat(2,graf)], [(picos_dat(3,graf)-picos_dat(4,graf))
picos_dat(4,graf)], 'r', [picos_dat(5,graf) picos_dat(7,graf)], [0 0], 'g',
[picos_dat(5,graf) picos_dat(7,graf)], [picos_dat(6,graf) picos_dat(8,graf)], 'r',
[picos_dat(10,graf) picos_dat(11,graf)], [(picos_dat(3,graf)-picos_dat(4,graf))/2
(picos_dat(3,graf)-picos_dat(4,graf))/2]], 'r' )
    ejes=axis;
    for num_param = 1:size(picos_dat,1)
        text((ejes(2)-ejes(1))/20, ejes(4)- (ejes(4)-ejes(3))/15 * num_param,
strcat(picos_ref2(num_param,:),num2str(picos_dat(num_param, graf))))

```

```

end
set(gcf, 'Color', [1 1 1])
end
picos_=picos_dat(:,2:size(picos_dat,2));

```

Detección

Conductimétrica

Integrada

```

% ----- Random Walk-----
% toma los valores de mol_radio_t2 y calcula la conductancia del sistema
% puede tener en cuenta Considera los paramentros de la valvula de inyeccion %
% de la longitud de las puntas para separar mejor las disntintas
% contribuciones
%
% En funcion del tiempo
% necesita que esten definidos los valores: T1, T2, T3, T4, VM, largo_r,
largo_l, anillos, seg_l, steps_seg, t_final, stepss, num_maxc
% Este permite seleccionar si miro el reactor o el loop
% La corrida debio realizarse con RW05c o superior
pause(3) % Strike any key to continue.
echo off;

%fija la parte del sistema en consideración
switch systema;
    case 1 %Solo loop
        seg_ini =1;
        seg_end = floor(((largo_l+T3+T4+VM)+T2+0.5*CANITO)/largo_seg);
    case 2 %Solo el Reactor
        seg_ini = ceil(((largo_l+T3+T4+VM)+T2+0.5*CANITO)/largo_seg);
        seg_end = seg_l;
    case 3 %fija el largo del ractor a través de la variable largo_rac
        seg_ini=1
        seg_end= ceil((largo_rac+(largo_l+T3+T4+VM))/largo_seg)
    otherwise %todo el sistema simulado
        seg_ini =1;
        seg_end = seg_l;
end

% Parametros del sistema
K_HNO3 = 243698 %conductancia especifica por cm de largo y cm^2 de area
(0.8Molar)G=k*pi()*r^2/L
K_H2O = 0.055 %idem H2O micro Simens por cm^2/cm

%Defino una variable que permite no tener en cuenta un cierto numero de anillos
pegados a la pared
xxx=0

%punto_final=size(mol_radio_t2,3);
punto_final=ceil((largo_rac+largo_l+T3+T4+VM)/vel_lineal*1.7*10)

if punto_final >= size(mol_radio_t2,3)
    punto_final=size(mol_radio_t2,3);
end

%defino los detectores
conduct_int=zeros(punto_final,5);
detector=zeros(punto_final,2);
detector2=zeros(punto_final,2);

%asigno en la primera columna la escala temporal
contador = (1:punto_final)';
conduct_int(contador,1)=(contador-1)*(1/steps_seg);
detector(contador,1)=(contador-1)*(1/steps_seg);
detector2(contador,1)=(contador-1)*(1/steps_seg);

%defino la matriz que contendra cuanto vale la conductividad de cada celda
cond_celda=zeros(size(mol_radio_t2,1)-xxx, size(mol_radio_t2,2));

```

```

cond_celda(:,1)=mol_radio_t2(1:(size(mol_radio_t2,1)-xxx), 1, 1);
cond_celda(1,:)=mol_radio_t2(1, :, 1);
cond_celda=cond_celda(:,1:(seg_end+1));

%Define cual es numero de moleculas promedio que puede haber como mucho en una
rodaja transversa de fluido
num_maxc2=num_mol/((largo_l+T3+T4+VM)/largo_seg);

%Calcula el numero de moleculas que puede haber como mucho en cada celdita para
que la concentracion inicial sea uniformae
num_max = mean(mol_radio_t2(2:(anillos+1), 2:floor((largo_l+T3+T4+VM)/largo_seg-
1),1),2);

rensegmento=zeros(1, seg_l+1,punto_final);

%calcula la conductancia de cada celda en cada Delta de Tiempo.
for contador = 1:punto_final;
    disp(['contador: ' num2str(contador)]);
    %calculo la resistencia de cada celda

    porc_molec_celda=zeros(1,seg_end);
    for contador3=(1:(size(mol_radio_t2,1)-xxx-1))
        porc_molec_celda(1,:) = mol_radio_t2(contador3+1, 2:size(cond_celda,2),
contador) / num_max(contador3,1);
        cond_celda(contador3+1,2:size(cond_celda,2)) = ((pi*( cond_celda( contador3
+ 1, 1)^2 - cond_celda(contador3,1)^2)) / largo_seg) .* ( K_HNO3 .* (1-
porc_molec_celda(1,:)) + K_H2O .* porc_molec_celda(1,:)) .*
(porc_molec_celda(1,:) < 1) + K_H2O .* ~(porc_molec_celda(1,:) < 1));
    end

    % detector conduct_int 2 (ICDv-1)
    % a) Determina la resistencia en una sección transversal del fluido, siendo
la resistenicia global del sistema la suma las resistencias en serie de cada
rodaja a lo largo del sistema
    % Como lo hace: suma las conductancias en paralelo en una rodaja del sistema
(dentro de un mismo segmento)
    % Calcula (inversa de la suma de las inversas) las conductancias en serie para
los distintos segmentos del sistema
    cond_rodaja = sum(cond_celda(2:(anillos-xxx+1),((seg_ini:seg_end)+1)),1);
    conduct_int(contador,2)= sum(cond_rodaja.^(-1))^(-1);

    % detector conduct_int 3 (ICDv-3)
    % b) Determina la resistencia a lo largo de todo sistema en una misma posición
radial, considerando la existencia total del sistema, como compuesta la serie
resistencias radiales en paralelo
    % como lo hace: suma las resistencias en serie a lo largo de un segmento
    % Suma las conductancias en paralelo de los distintos anillos concentricos
    % contador
    res_mismo_r=sum((cond_celda((1:(anillos-xxx))+1,(seg_ini:seg_end)+1).^(-
1)),2);
    conduct_int(contador,3)= sum((res_mismo_r).^(-1));

    % detector conduct_int 4 (ICDv-2)
    % el detector mira promediando la resistencia en una rodaja simplemente como
el numero de moleculas en cada rodaja, dividido l area y el largo de la rodaja
    % la conductancia total es la suma de las resistencias de las distintas
rodajas
    for contador4=seg_ini:seg_end;
        porc_molec_rodaja=sum(mol_radio_t2(2:(anillos-xxx+1), contador4+1,
contador))/num_maxc2;
        if porc_molec_rodaja < 1
            cond_rodaja = (K_H2O * porc_molec_rodaja + K_HNO3 * (1-
porc_molec_rodaja) ) * (pi * mol_radio_t2(size(mol_radio_t2,1)-
xxx)^2)/(largo_seg);
        else
            cond_rodaja = K_H2O * (pi * mol_radio_t2(size(mol_radio_t2,1)-xxx)^2) /
largo_seg;
        end
        rensegmento(1,contador4+1,contador) = (cond_rodaja)^(-1) ;
    end;

    rensegmento_inicial =0;
    if systema ~= 2
        rensegmento_inicial = (T1+0.5*CANITO) / (K_HNO3 * (pi *
mol_radio_t2(size(mol_radio_t2,1)-xxx)^2)) ;
    end

```



```

conduct_int(contador,4) = (sum(resegmento(:, :, contador), 2) +
resegmento_inicial)^(-1);

% detector conduct_int 5 (ICDv-4)
% proyecta todas las moléculas en una disco de area igual al area transversal
del tubo y largo 1 cm
resegmento_t=0;
for contador3=1:(anillos-xxx);
    porc_molec_segmento=sum(mol_radio_t2(contador3+1, (seg_ini+1):(seg_end+1),
contador))/(num_max(contador3)*(largo_l+T3+T4+VM)/largo_seg);
    if porc_molec_segmento < 1
        cond_rodaja = (K_H2O * porc_molec_segmento + K_HNO3 * (1-
porc_molec_segmento) ) * (pi*(cond_celda(contador3+1, 1)^2 -
cond_celda(contador3,1)^2))/((seg_end-seg_ini+1)*largo_seg);
    else
        cond_rodaja = (K_H2O) * (pi*(cond_celda(contador3+1, 1)^2 -
cond_celda(contador3,1)^2))/((seg_end-seg_ini+1)*largo_seg);
    end
    resegmento_t = resegmento_t + (cond_rodaja) ;
end;
conduct_int(contador,5) = (resegmento_t);

%Detector puntual
detector2(contador,2)= (sum(sum(mol_radio_t2(2:size(mol_radio_t2,1),
(seg_end+1):(seg_end+1+round( 8E-3/(pi*a^2)/largo_seg)),contador)))/(8E-3)
/(num_mol/((pi*a^2)*(largo_l+T3+T4+VM))));

end

clear porc_molec_rodaja porc_molec_celda porc_molec_segmento
clear cond_rodaja resegmento_t res_mismo_r

%Grafica en uS
figure
plot(conduct_int(:,1),conduct_int(:,2:5))
legend('ICDv-1','ICDv-3','ICDv-2','ICDv-4')

%Grafica G*
figure
conduct_int_eq=conduct_int;
conduct_int_eq(:,2:5)=conduct_int_eq(:,2:5)/(K_HNO3*pi*a^2/((seg_end-
seg_ini+1)*largo_seg));
plot(conduct_int_eq(:,1),conduct_int_eq(:,2:5))
legend('ICDv-1','ICDv-3','ICDv-2','ICDv-4')

```

Puntual

%Simula la deteccion puntual conductimétrica a través de diferentes modelos
 %Compara la conductividad que se obtiene cuando se corrige la conductancia de las hileras en que faltan cubos por distintas vías.
 %Genera la matriz cuadrados, que divide a al segmento donde se ubica el detector en una grilla. De esa grilla calculo el primer cuadrante porque el problema es simétrico. Cada cuadrado tiene 4 vertices:

```

B --- C
|       |
|       |
A --- D

```

%Como el evalúo los cuadrados del primer cuadrante, el vértice A es siempre el más próximo al centro del tubo y el vértice C el más lejano. Puedo calcular así, la conductividad de cada cuadrado dependiendo en que anillo está ubicado

```

%veo si son anillos equi espaciados o isosuperficiales
if 2 * mol_radio_t2(2,1,1) ~= mol_radio_t2(3,1,1)
    anillos_dist = 1; %anillos isosuperficiales
else
    anillos_dist = 2; %anillos equiespaciados.
end

%Dimensiones de la Grilla
lado_cuad=mol_radio_t2(anillos+1,1,1)-mol_radio_t2(anillos,1,1)
area_cuad=lado_cuad^2;
num_cuad=ceil(a/lado_cuad);
cond_cuad=zeros(num_cuad,num_cuad);
seg_end= ceil((largo_rac+largo_l++T3+T4+VM)/largo_seg)

```

```

coord_cuad=cond_cuad;

%Definición la matriz que contendrá cuanto vale la conductividad de cada celda
cond_celda=zeros(size(mol_radio_t2,1), 2);
cond_celda(:,1)=mol_radio_t2(1:(size(mol_radio_t2,1)), 1, 1);
cond_celda(1,2)=mol_radio_t2(1, (seg_end+1), 1);

%relaciones geométricas
A_div_L_cuad = (lado_cuad*largo_seg) / lado_cuad;
A_div_L_celdap = (2*a*largo_seg)/(2*a);

% Parametros del sistema
K_HNO3 = 243698 %conductancia especifica por cm de largo y cm^2 de area
(0.8Molar)
K_H2O = 0.055 %idem H2O    micro Simens por cm^2/cm

K_externa = 9E15;

%elijo una de estas expresiones según trabaje con la curva de calibración o la K
calculada por ICM
K_HNO3_cuad = 0.8^0.439984397 * 0.109434044*10 * A_div_L_cuad / A_div_L_celdap;
K_HNO3_cuad = K_HNO3 * A_div_L_cuad

%Define cual es número de moléculas promedio que puede haber como mucho en una
rodaja transversa de fluido
num_maxc2=num_mol/((largo_l+T3+T4+VM)/largo_seg);

%Calcula el número de moléculas que puede haber como mucho en cada celda para que
la concentración inicial sea uniforme
num_max = mean(mol_radio_t2(2:(anillos+1), 2:floor((largo_l+T3+T4+VM)/largo_seg-
1),1),2)-1;

%Tiempo hasta el cual se computará el cálculo
punto_final=ceil((largo_rac+largo_l+T3+T4+VM)/vel_lineal*1.7*10)

if punto_final >= size(mol_radio_t2,3)
    punto_final=size(mol_radio_t2,3);
end

%Definición de los detectores
conduct_int_p=zeros(punto_final,5); %no aplica corrección
conduct_int_p_1=zeros(punto_final,5); %corrige considerando que se mantiene la
conductividad media
conduct_int_p_2=zeros(punto_final,5); %corrige considerando que al ver menor
distanica al no considerar cubos, la conductancia de la hilera debe ser
corregida como una "dilución"

%Asignación de la escala temporal en la primera columna
contador = (1:punto_final)';
conduct_int_p(contador,1)=(contador-1)*(1/steps_seg);
conduct_int_p_1(contador,1)=(contador-1)*(1/steps_seg);
conduct_int_p_2(contador,1)=(contador-1)*(1/steps_seg);

%Rutina de cálculo de la conductancia de la celda puntual conductimétrica vs t
for contador = 1:punto_final;
    disp(['contador: ' num2str(contador)]);

    %Cálculo la resistencia de cada celda
    porc_molec_celda=zeros((size(mol_radio_t2,1)-1), 1);
    contador3=2:(size(mol_radio_t2,1));
    porc_molec_celda(:,1) = mol_radio_t2(contador3, seg_end+1,contador) ./
num_max(:,1) ;

    %uso la conductividades obtenidas via ICM
    cond_celda(contador3,2) = ((pi*(cond_celda(contador3, 1).^2 -
cond_celda(contador3-1,1) .^2)) / largo_seg) .* ( (K_HNO3 .*(1-
porc_molec_celda(:,1)) + K_H2O .* porc_molec_celda(:,1)) .*
(porc_molec_celda(:,1)<1) + K_H2O .*~(porc_molec_celda(:,1)<1));

    %ó a través de la calibración de la celda
    % G = a*x^b ; a= 0.109434044 ; b= 0.439984397; x = conc en M ; G = conduc
(en V); Conversion: 10*V = mS S)
    cond_celda(contador3,2) = (0.8*(1-porc_molec_celda) .* (porc_molec_celda<1)
).^0.439984397 * 0.109434044 *10 / A_div_L_celdap .* (pi * (
cond_celda(contador3, 1) .^2 - cond_celda(contador3-1,1).^2)) / largo_seg ;

```

```

%Calculo de la conductividad de cada cubo
for coor_x=1:num_cuad
    for coor_y=1:num_cuad
        pos_XA=(coor_x-1)*lado_cuad;
        pos_YA=(coor_y-1)*lado_cuad;

        pos_XB=(coor_x-1)*lado_cuad;
        pos_YB=(coor_y)*lado_cuad;

        pos_XC=(coor_x)*lado_cuad;
        pos_YC=(coor_y)*lado_cuad;

        pos_XD=(coor_x)*lado_cuad;
        pos_YD=(coor_y-1)*lado_cuad;

        seg_OA=sqrt(pos_XA^2+pos_YA^2);
        seg_OB=sqrt(pos_XB^2+pos_YB^2);
        seg_OC=sqrt(pos_XC^2+pos_YC^2);
        seg_OD=sqrt(pos_XD^2+pos_YD^2);

        if seg_OA==0; seg_OA=1e-12; end

        %Determina en que anillo esta localizado el cuadrado
        if anillos_dist == 1;
            anillo_pos_A=ceil(seg_OA^2/(a^2/anillos));
            anillo_pos_B=ceil(seg_OB^2/(a^2/anillos));
            anillo_pos_C=ceil(seg_OC^2/(a^2/anillos));
            anillo_pos_D=ceil(seg_OD^2/(a^2/anillos));
        else
            anillo_pos_A=ceil(seg_OA/(a/anillos));
            anillo_pos_B=ceil(seg_OB/(a/anillos));
            anillo_pos_C=ceil(seg_OC/(a/anillos));
            anillo_pos_D=ceil(seg_OD/(a/anillos));
        end

        if (anillo_pos_A ~= anillo_pos_C)
            %pruebo cada caso
            if anillo_pos_C <= anillos
                r_interes_cuad=mol_radio_t2(anillo_pos_A +1,1,1)^2;

                if (anillo_pos_B ~= anillo_pos_A) & (anillo_pos_A ~= anillo_pos_D)
                    %=>AB-AD
                    area = ( (sqrt(r_interes_cuad-pos_XA^2)) -pos_YA)*(
sqrt(r_interes_cuad-pos_YA^2) - pos_XA)/2;
                end

                if (anillo_pos_B ~= anillo_pos_A) & (anillo_pos_A == anillo_pos_D)
                    %=>AB-CD
                    area = ((sqrt(r_interes_cuad-pos_XA^2) - pos_YA) +
(sqrt(r_interes_cuad-pos_XC^2) - pos_YA)) * (pos_XC - pos_XA) / 2 ;
                end

                if (anillo_pos_B == anillo_pos_A) & (anillo_pos_A ~= anillo_pos_D)
                    %=>BC-AD
                    area = (pos_YB - pos_YA) * ( (sqrt(r_interes_cuad-pos_YA^2) -
pos_XA) + (sqrt(r_interes_cuad-pos_YB^2) - pos_XA)) / 2;
                end

                if (anillo_pos_B == anillo_pos_A) & (anillo_pos_A == anillo_pos_D)
                    %=>BC-CD
                    area = area_cuad - (pos_YC - sqrt(r_interes_cuad-pos_XC^2)) *
(pos_XC - sqrt(r_interes_cuad-pos_YB^2)) / 2;
                end

                cond_cuad(coor_y, coor_x) = (cond_celda(anillo_pos_A+1,2) /
((pi*(cond_celda(anillo_pos_A+1, 1)^2 - cond_celda(anillo_pos_A,1)^2)) /
largo_seg) * area/area_cuad + cond_celda(anillo_pos_A+2,2) /
((pi*(cond_celda(anillo_pos_A+2, 1)^2 - cond_celda(anillo_pos_A+1,1)^2)) /
largo_seg) *(1-area/area_cuad)) * (lado_cuad*largo_seg)/lado_cuad;
                coord_cuad(coor_y, coor_x) = 1;
            else
                if anillo_pos_C == anillos+1

```

```

        cond_cuad(coor_y, coor_x) = (cond_celda(anillo_pos_A+1,2) /
        ((pi*(cond_celda(anillo_pos_A+1, 1)^2 - cond_celda(anillo_pos_A,1)^2)) /
        largo_seg) ) * (lado_cuad*largo_seg)/lado_cuad;
        coord_cuad(coor_y, coor_x) = 1;
    else
        cond_cuad(coor_y, coor_x) = K_externa;
        %cond_cuad(coor_y, coor_x) = K_HNO3_cuad;
        coord_cuad(coor_y, coor_x) = 0;
    end
end
else
    if anillo_pos_A > anillos
        cond_cuad(coor_y, coor_x) = K_externa;
        %cond_cuad(coor_y, coor_x) = K_HNO3_cuad;
        coord_cuad(coor_y, coor_x) = 0;
    else
        cond_cuad(coor_y, coor_x) = cond_celda(anillo_pos_A+1,2) /
        ((pi*(cond_celda(anillo_pos_A+1, 1)^2 - cond_celda(anillo_pos_A,1)^2)) /
        largo_seg) * (lado_cuad*largo_seg)/lado_cuad;
        coord_cuad(coor_y, coor_x) = 1;
    end
end
end
end

%genero toda la celda
cond_cuad2 = [flipud([fliplr(cond_cuad) cond_cuad]); fliplr(cond_cuad)
cond_cuad];

%Ó miro solo el eje central
cond_cuad2 = [flipud([fliplr(cond_cuad(1:10,1:10)) cond_cuad(1:10,1:10)]);
fliplr(cond_cuad(1:10,1:10)) cond_cuad(1:10,1:10)];

%Calculo la conductividad de cada detector

% detector conduct_int 2 (ICDv-1)
cond_rodaja = sum(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~= K_externa), 2);
conduct_int_p(contador,2)= sum(cond_rodaja.^(-1))^(-1);

cond_rodaja = sum(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~= K_externa) , 2) *
size(cond_cuad2,2) ./ sum((cond_cuad2 ~= K_externa) , 2);
conduct_int_p_1(contador,2)= sum(cond_rodaja.^(-1))^(-1);

cond_rodaja = sum(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~= K_externa) , 2) .*
sum((cond_cuad2 ~= K_externa) , 2) / size(cond_cuad2,2) ;
conduct_int_p_2(contador,2)= sum(cond_rodaja.^(-1))^(-1);

% detector conduct_int 3 (ICDv-3)
res_mismo_r=sum( (cond_cuad2).^(-1) ,1) ;
conduct_int_p(contador,3)= sum( (res_mismo_r).^(-1) );

res_mismo_r=sum( ( (cond_cuad2).^(-1) ,1) * size(cond_cuad2,1) ./
sum((cond_cuad2 ~= K_externa) , 1) ;
conduct_int_p_1(contador,3)= sum( (res_mismo_r).^(-1) );

res_mismo_r=sum( ( (cond_cuad2).^(-1) ,1) .* sum((cond_cuad2 ~= K_externa) ,
1) / size(cond_cuad2,1) ;
conduct_int_p_2(contador,3)= sum( (res_mismo_r).^(-1) );

% detector conduct_int 4 (ICDv-2)
cond_rodaja=mean(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~= K_externa), 2) *
size(cond_cuad2,2) ./ sum((cond_cuad2 ~= K_externa) , 2) * size(cond_cuad2,1);
rensegmento = sum((cond_rodaja).^(-1)) ;
conduct_int_p(contador,4) = (rensegmento)^(-1);

cond_rodaja=mean(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~= K_externa), 2) *
size(cond_cuad2,2) ./ sum((cond_cuad2 ~= K_externa) , 2) * size(cond_cuad2,1);
rensegmento = sum((cond_rodaja).^(-1)) ;
conduct_int_p_1(contador,4) = (rensegmento)^(-1);

cond_rodaja=mean(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~= K_externa), 2) *
size(cond_cuad2,1);
rensegmento = sum((cond_rodaja).^(-1)) ;
conduct_int_p_2(contador,4) = (rensegmento)^(-1);

% detector conduct_int 5 (ICDv-4)

```

```

    conduct_int_p(contador,5) = mean(mean(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~= K_externa))
) / A_div_L_cuad * A_div_L_celdap ;

    conduct_int_p_1(contador,5) = mean(mean(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~=
K_externa)) * size(cond_cuad2,1) ./ sum((cond_cuad2 ~= K_externa) , 1) )/
A_div_L_cuad * A_div_L_celdap ;

    conduct_int_p_2(contador,5) = mean(mean(cond_cuad2.*(cond_cuad2 ~=
K_externa)) .* sum((cond_cuad2 ~= K_externa) , 1) / size(cond_cuad2,1))/
A_div_L_cuad * A_div_L_celdap ;

end %loop temporal

%Salida gráficas
figure
plot( conduct_int_p(:,1), conduct_int_p(:,2),'r', conduct_int_p(:,1),
conduct_int_p(:,3), 'b', conduct_int_p(:,1), conduct_int_p(:,4), 'g' ,
conduct_int_p(:,1), conduct_int_p(:,5), 'k' )
legend('ICDv-1', 'ICDv-3', 'ICDv-2', 'ICDv-4')

figure
plot( conduct_int_p_1(:,1), conduct_int_p_1(:,2),'r', conduct_int_p_1(:,1),
conduct_int_p_1(:,3), 'b', conduct_int_p_1(:,1), conduct_int_p_1(:,4), 'g' ,
conduct_int_p_1(:,1), conduct_int_p_1(:,5), 'k' )
legend('ICDv-1', 'ICDv-3', 'ICDv-2', 'ICDv-4')

figure
plot( conduct_int_p_2(:,1), conduct_int_p_2(:,2),'r', conduct_int_p_2(:,1),
conduct_int_p_2(:,3), 'b', conduct_int_p_2(:,1), conduct_int_p_2(:,4), 'g' ,
conduct_int_p_2(:,1), conduct_int_p_2(:,5), 'k' )
legend('ICDv-1', 'ICDv-3', 'ICDv-2', 'ICDv-4')

figure
plot( conduct_int_p(:,1), normal(conduct_int_p(:,2)), 'r', conduct_int_p(:,1),
normal(conduct_int_p(:,3)), 'b', conduct_int_p(:,1), normal(conduct_int_p(:,4)),
'g', conduct_int_p(:,1), normal(conduct_int_p(:,5)), 'k', 'LineWidth',1.5)
legend('ICDv-1', 'ICDv-3', 'ICDv-2', 'ICDv-4')
xlabel('\bf\fontsize{11}t / s')
ylabel('\bf\fontsize{11}G/G_0')

figure
plot( conduct_int_p_1(:,1), normal(conduct_int_p_1(:,2)), 'r',
conduct_int_p_1(:,1), normal(conduct_int_p_1(:,3)), 'b', conduct_int_p_1(:,1),
normal(conduct_int_p_1(:,4)), 'g', conduct_int_p_1(:,1),
normal(conduct_int_p_1(:,5)), 'k', 'LineWidth',1.5)
legend('ICDv-1', 'ICDv-3', 'ICDv-2', 'ICDv-4')
xlabel('\bf\fontsize{11}t / s')
ylabel('\bf\fontsize{11}G/G_0')

figure
plot( conduct_int_p_2(:,1), normal(conduct_int_p_2(:,2)), 'r',
conduct_int_p_2(:,1), normal(conduct_int_p_2(:,3)), 'b', conduct_int_p_2(:,1),
normal(conduct_int_p_2(:,4)), 'g', conduct_int_p_2(:,1),
normal(conduct_int_p_2(:,5)), 'k', 'LineWidth',1.5)
legend('ICDv-1', 'ICDv-3', 'ICDv-2', 'ICDv-4')
xlabel('\bf\fontsize{11}t / s')
ylabel('\bf\fontsize{11}G/G_0')

```

Detección “óptica”

Segmento de tubo como celda (Volumen variable)

```

%Puede calcularse como la suma de las moléculas que estan en el segmentos de
deteccion a través de:
contador es la variable temporal, y a cada tiempo la concentracion de moléculas
se puede calcular como:
detector(contador,2)= (sum(sum(mol_radio_t2(2:size(mol_radio_t2,1),
(ceil(seg_end-1/largo_seg+1)+1):(seg_end+1),contador)))/(pi*a^2)
/(num_mol/((pi*a^2)*(largo_l+T3+T4+VM)));
%Salida gráfica
plot(detector(:,1), detector(:,2))
xlabel('t / s')
ylabel('C^m^e^d^i^a * C_0^-^1')

```

```
%ó el cálculo puede realizarse como:
seg_end= ceil((largo_rac+largo_l+T3+T4+VM)/largo_seg);
temp_x=(squeeze(sum(sum(mol_radio_t2(2:size(mol_radio_t2,1), (ceil(seg_end-
1/largo_seg+1): (seg_end+1), 2:size(mol_radio_t2,3))))))/(pi*a^2)
/(num_mol/((pi*a^2)*(largo_l+T3+T4+VM))));

%en la matriz celdapuntual(:,1) esta la escala temporal
plot(celdapuntual(1:size(temp_x,1)),temp_x,'r')
xlabel('t / s')
ylabel('C^m^e^d^i^a * C_0^-^1')
```

Segmento de tubo como celda (Volumen fijo)

```
%Considera que el volumen de la celda es 8 µl . El cálculo es similar al caso
anterior, pero a cada tiempo, la concentracion se calcula como:
detector2(contador,2)= (sum(sum(mol_radio_t2(2:size(mol_radio_t2,1),
(seg_end+1):(seg_end+1+round( 8E-3/(pi*a^2)/largo_seg)),contador)))/(8E-3)
/(num_mol/((pi*a^2)*(largo_l+T3+T4+VM))));
```

Celda de detección de volumen y dimensiones fijas

```
%celda de volumen constante y dimensiones constantes.. debo simular el movimiento
de las moléculas dentro de la celda..utilizo random walk
moléculas_celda=zeros(0,3);
Vol_celda= 8; %volumen celda en ul Paso óptico 1 cm
a_celda= sqrt(Vol_celda*1e-3/pi);
z_celda=largo_rac+largo_l+T1+T2+T3+T4+CANITO+VM;
vel_lineal_celda = vel_lineal*a^2/a_celda^2

seg_end= ceil((largo_rac+(largo_l+T3+T4+VM))/largo_seg)
%pasos_tot=size(mol_radio_t2, 3);
pasos_tot=ceil((largo_rac+largo_l+T3+T4+VM)/vel_lineal*1.7*10)

detector_celda=zeros(pasos_tot,2);
detector_celda(:,1)=delta_t*(0:(pasos_tot-1));
moléculas2=zeros(0,3)

for contador=2:pasos_tot
    disp(['Ciclos restantes: ' num2str(pasos_tot-contador)]);

    %hago avanzar las moléculas dentro de la celda
    for mol_celda=1:size(moléculas_celda,1)
        sub_intervalo=10;
        for delta_t2= 1:(sub_intervalo)
            ddx= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t/sub_intervalo);
            ddy= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t/sub_intervalo);

            x1 = moléculas_celda(mol_celda,1);
            y1 = moléculas_celda(mol_celda,2);

            moléculas_celda(mol_celda,1) = x1 + ddx;
            moléculas_celda(mol_celda,2) = y1 + ddy;
            if abs((x1+ddx)+(y1+ddy)*i)<a_celda;
                if abs(ddx) <1e-7
                    ddz = delta_t / sub_intervalo * (2*vel_lineal_celda) / a_celda ^2 *
(a_celda^2 -x1^2 - y1^2 - y1*ddy - 1/3*ddy^2);
                else
                    m=ddy/ddx;
                    b=y1-m*x1;
                    ddz = delta_t / sub_intervalo * (2*vel_lineal_celda) / a_celda ^2
* ((a_celda^2-b^2) - b*m*((x1+ddx)^2-x1^2)/(ddx)-(1 + m^2)/3*((x1+ddx)^3-
x1^3)/(ddx));
                end
                moléculas_celda(mol_celda,3) = moléculas_celda(mol_celda,3) +
randn(1) * sqrt(2*D*delta_t/sub_intervalo) + ddz;
            else
                moléculas_celda(mol_celda,1) = x1;
                moléculas_celda(mol_celda,2) = y1;
                moléculas_celda(mol_celda,3) = moléculas_celda(mol_celda,3) +
randn(1) * sqrt(2*D*delta_t/sub_intervalo) +
delta_t/sub_intervalo*(2*vel_lineal_celda)*(1-(x1^2+y1^2)/a_celda^2)/2;
            end
        end
    end
end;
```

```

%borro las moléculas fuera de las dimensiones de la celda
mol_borrar=(moleculas_celda(:,3)> (z_celda+1));
moleculas_celda=moleculas_celda(~mol_borrar,:);
clear mol_borrar

%genero las moléculas nuevas dentro de la celda
moleculas2_nuevas=round(sum(sum(mol_radio_t2(2:(anillos+1), 2:(seg_end+1),
contadort-1))))-round( sum( sum( mol_radio_t2(2:(anillos+1) , 2:(seg_end+1) ,
contadort)))));
moleculas2=zeros(moleculas2_nuevas,3);

for contador4=1:moleculas2_nuevas;
    radio=rand(1)*a_celda;
    angulo=rand(1)*2*pi;
    moleculas2(contador4,1) = real(radio.*exp(angulo*i));
    moleculas2(contador4,2) = imag(radio.*exp(angulo*i));
    moleculas2(contador4,3) = z_celda + rand(1) * largo_seg * vel_lineal_celda
/ vel_lineal;
end

moleculas_celda=[moleculas_celda; moleculas2];
disp(['    Moléculas nuevas: ' num2str(moleculas2_nuevas)]);
disp(['    Moléculas en la celda: ' num2str(size(moleculas_celda,1))]);
detector_celda(contadort,2) = size(moleculas_celda,1)/(Vol_celda*1e-3);
end

figure
plot(detector_celda(:,1),detector_celda(:,2))
ylabel('Conc de moléculas')

figure
plot(detector_celda(:,1), detector_celda(:,2) / (num_mol / ((pi*a^2) *
(largo_l+T3+T4+VM))))
ylabel('C*C_0^-1')

```

Gráfico del bolo de muestra

```

%Si trabajo con número de moléculas, calculo primero la concentración de cada
celda:
conc_radio_t2=mol_radio_t2;
porc_molec_celda=zeros(size(conc_radio_t2,1)-1,size(conc_radio_t2,2)-
1,size(conc_radio_t2,3));
num_max = mean(mol_radio_t2(2:(anillos+1), 2:floor(largo_l/largo_seg-1),1),2);

for contadort=1:size(conc_radio_t2,3)
    for contador3=2:size(conc_radio_t2,1)
        porc_molec_celda(contador3-1,:,contadort) =
mol_radio_t2(contador3,2:size(conc_radio_t2,2),contadort) / num_max(contador3-1)
;
        end
    end
conc_radio_t2(2:size(conc_radio_t2,1),2:size(conc_radio_t2,2),:) =0.8*(1-
porc_molec_celda).*(porc_molec_celda<1);

clear porc_molec_celda

%La siguiente rutina grafica el perfil de concentraciones y permite generar las
películas animadas del avance del bolo de muestra

%calculo la zona de muestra
radios=0.9999*a*(-1:1/100:1);
cola=zeros(size(radios,1),1);
cabeza=zeros(size(radios,1),1)+largo_l+T2+T3+VM;

switch sistema;
case 1 %Solo loop
    seg_ini =1;
    seg_end = floor(((largo_l+T3+T4+VM)+T2+0.5*CANITO)/largo_seg);
case 2 %Solo el Reactor
    seg_ini = ceil(((largo_l+T3+T4+VM)+T2+0.5*CANITO)/largo_seg);
    seg_end = seg_l;
case 3
    seg_ini=1

```

```

        seg_end= ceil((largo_rac+(largo_l+T3+T4+VM))/largo_seg)
    otherwise
        seg_ini = 1;
        seg_end = seg_1;
end

for contadort = 1:size(conc_radio_t2,3)
    grafica_2(conc_radio_t2, 1:anillos, seg_ini:seg_end, contadort)
    hold on
    plot(cola, radios,'k', cabeza,radios,'k')
    hold off
    set(gca,'nextplot','replacechildren');
    if contadort==1
        pause(.5)
        F(contadort) = getindexedframe; %getframe; (para avi)
        grafica_2(conc_radio_t2, 1:anillos, seg_ini:seg_end, contadort)
        hold on
        plot(cola, radios,'k', cabeza,radios,'k')
        hold off
    end
    pause(.5)
    F(contadort) = getindexedframe; %getframe; (para avi)
    cola=cola+0.1*2*vel_lineal.*(1-radios.^2/a^2);
    cabeza=cabeza+0.1*2*vel_lineal.*(1-radios.^2/a^2);
end

aviwrite('my_video.avi',F)
return

%Rutina grafica_2()
function salida = grafica_2(xxx_radio_t2, filas, columnas, tiempo,perfil_conv)
    %esta funcion grafica la funcion xxx_radio_t2 entre las filas, columnas y al
    tiempo especificado
    %se puede ejutar solo como: grafica_2(conc_radio_t2,1:anillos, 1:seg_end,
    pasotemporal)
    pcolor( xxx_radio_t2(1,columnas,1), [flipud(xxx_radio_t2(filas,1,1)).*(-1);
xxx_radio_t2(filas,1,1)], [flipud(xxx_radio_t2(filas +1,columnas +1,tiempo));
xxx_radio_t2(filas+1,columnas+1,tiempo)]);
    %shading interp
    shading flat
    caxis([min(min(xxx_radio_t2(filas+1,columnas +1,1)))
max(max(xxx_radio_t2(filas+1,columnas+1,1)))])
    colormap color_dens;
    colorbar;
    set(gcf,'Color',[1 1 1])
    xlabel('\fontsize{11}\bfl / cm');
    ylabel('\fontsize{11}\bfr / cm');
    dum = size(xxx_radio_t2(:, :, tiempo));
    str = sprintf('%d data points, grid: %dx%d',
size(xxx_radio_t2,1)*size(xxx_radio_t2,2), dum(1)-1, dum(2)-1);
    title(strjust(strcat('\fontsize{11}\bfPerfil de concentraciones',
['\fontsize{8}Tiempo: ' num2str((tiempo-1)/10, '%05.1f') 's ' str], ' '
), 'center'), 'VerticalAlignment', 'middle' );
    text(141/xxx_radio_t2(1,columnas(size(columnas,2)),1)*112.5, -
xxx_radio_t2(filas(size(filas,2)),1,1)/5 , '\fontsize{10}\bf[HNO_3] / M',
'Rotation', 90)

    if nargin >4
        hold on
        evalin('base',' radios=0.9999*a*(-1:1/100:1);')
        %contadort guarda el tiempo,no la posicion en la matriz
        evalin('base',[' contadort=' num2str(tiempo/10) ' ;'])
        evalin('base','plot(zeros(size(radios,1),1)+(contadort-
.1)*(2*vel_lineal.*(1-radios.^2/a^2)), radios,'k',
zeros(size(radios,1),1)+largo_l+T2+T3+VM+(contadort-.1)*(2*vel_lineal.*(1-
radios.^2/a^2)),radios,'k'))')
    end
end

```


Método “Random Walk”

Estructura básica

La estructura básica del algoritmo de simulación Random Walk generado es la siguiente:

```
% ----- Random Walk-----
% variables: Defino o tomo las variables del sistema
% Genera la inyección homogénea y
% dependiendo del flujo le asigna una nueva posición
% a cada molécula en un dado  $\Delta t$ 
% Genera la matriz mol_radio_t2 que es el número de moléculas a cada tiempo en
% cada radio y segmento
pause(2) % Strike any key to continue.

% Parametros del sistema
a= ???; % radio del tubo en cm
q= ???; % flujo en ml/min
vel_lineal= q / 60 / (pi*a^2); %flujo en cm/min

D= ??? ; % coeficiente de difusión en cm/s^2
largo_r= ???; % largo del reactor en cm

%inyeccion definiendo el volumen del loop
viny= ??? %vol inyeccion microlitros
largo_l = viny / (pi*a^2)/ 1000 % largo del loop en cm

%inyeccion definiendo el largo del loop (es la que se usa generalmente)
largo_l= ???; % largo del loop en cm
viny = largo_l * (pi*a^2)* 1000; %vol inyeccion microlitros

%T1, T2, T3, T4 son los tamaños de los segmentos de caño en la válvula
%inyectora, VM es el volumen muerto de la válvula, CANITO es la longitud de la
%pieza T en donde se arman las puntas de platino

largo_l=largo_l+T3+T4+VM
largo_r=largo_r+T2+1.5*CANITO

largo_seg=0.5
seg_l=ceil((largo_r+largo_l)/largo_seg)
anillos=floor(num_anillos*a/0.024999999999)

%A esta altura denota la inyección a través del modelo de inyección deseado:
"inyección random", "inyección random radial", "Homogénea cuasi random",
"inyección random homo".

%Gráfico de la distribución inicial de moléculas
plot3(moleculas(1:num_mol,3),moleculas(1:num_mol,1),moleculas(1:num_mol,2),'go')

%Defino los tiempos involucrados
steps_seg=10; %pasos por segundo
t_final= ceil((largo_r+largo_l)/vel_lineal*1.8); %tiempo final de la
simulación

stepss=floor(t_final*steps_seg)+1 %pasos totales
delta_t=1/stepss;

%genero el tubo dividido en anillos y segmentos
%asigna los intervalos de radios en la columna 1 de mol_radio
mol_radio_t2=zeros(anillos+1, seg_l+1, stepss+1);
contador=(1:anillos)';
for contador2= 1:(stepss+1);
    mol_radio_t2(contador+1,1,contador2)=sqrt(contador*(a^2/anillos));
end;

%asigna los intervalos de largos en la fila 1 de mol_radio
contador=1:seg_l;
for contador2= 1:(stepss+1);
    mol_radio_t2(1,contador+1,contador2)=(contador-1)*largo_seg+largo_seg/2;
end;

%genero cuantas moléculas hay en cada celda y borro las moléculas de mas
contador=1;
```

```

moleculas_to_mol_radio_t2 %//llama a la función moleculas_to_mol_radio_t2

contador=(1:stepss)';
celdapuntual=zeros(stepss,2);

pause(1)
%Avance en función del tiempo:
contador=1;
for tiempo = delta_t:delta_t:t_final;
    contador=contador+1
    mol_borrar = [];
    num_mol2=size(moleculas,1);
    num_mol2
    for mol=1:num_mol2;
        función_transporte //Diferentes funciones para generar el transporte
    end;

    %Calcula la detección puntual
    celdapuntual(contador,1)=tiempo;
    celdapuntual(contador,2) = size( find(moleculas(:,3) > (largo_l+largo_r) &
    moleculas(:,3)<(largo_l+largo_r+1)),1);

    %genero cuantas moleculas hay en cada celda y borro las moleculas de mas
    moleculas_to_mol_radio_t2 %//llama a la función moleculas_to_mol_radio_t2

end;

%FIN SIMULACIÓN: grabo los datos de la misma
largo_l=largo_l-T3-T4-VM
largo_r=largo_r-T2-1.5*CANITO
save nombre_archivo
return;

```

Funciones asociadas

```

%FUNCIÓN moleculas_to_mol_radio_t2
%transforma la matriz moleculas en mol_radio_t2 y borra las moleculas de mas
%variables necesarias moleculas, seg_l, anillos, largo_seg, largo_r, largo_l

%borro las moleculas que estan de mas

mol_borrar=(moleculas(:,3)>= largo_seg*seg_l);
moleculas=moleculas(~mol_borrar,:);
clear mol_borrar

%genero cuantas moleculas hay en cada celda: esto depende de la distribución
de anillos:
%PARA ANILLOS EQUIESPACIADOS
secciones_l = floor(moleculas(:,3) / largo_seg)+1;
secciones_r = floor( (moleculas(:,1).^2 + moleculas(:,2).^2).^(1/2) /
(a/anillos))+1;
for contador5 = 1:length(secciones_l)
    mol_radio_t2( secciones_r(contador5,1)+1,
secciones_l(contador5,1)+1, contador) = mol_radio_t2(secciones_r(contador5,1)+1,
secciones_l(contador5,1)+1,contador) + 1;
end
clear secciones_l secciones_r in_l in_r in_ambos secciones_l
return

%PARA ANILLOS ISOSUPERFICIALES
secciones_l = floor(moleculas(:,3) / largo_seg)+1;
secciones_r = floor( (moleculas(:,1).^2 + moleculas(:,2).^2) /
(a^2/anillos))+1;
for contador5 = 1:length(secciones_l)
    mol_radio_t2( secciones_r(contador5,1)+1,
secciones_l(contador5,1)+1, contador) = mol_radio_t2(secciones_r(contador5,1)+1,
secciones_l(contador5,1)+1,contador) + 1;
end
clear secciones_l secciones_r in_l in_r in_ambos secciones_l
return

```

A continuación se detallarán los diferentes algoritmos generados para la simulación de la inyección y el transporte.

Simulación de la inyección

Inyección “Random Radial”

```
%Genera moléculas al azar en cordenadas radiales
moleculas=zeros(num_mol,3);
mol=(1:num_mol)';
moleculas(mol,3)=rand(num_mol,1)*largo_l;
for mol=1: num_mol;
    radio=rand(1)*a*0.999;
    angulo=rand(1)*2*pi*0.999;
    moleculas(mol,2)=radio*sin(angulo);
    moleculas(mol,1)=radio*cos(angulo);
end
```

Inyección “Random”

```
%Genera moléculas al azar en cordenadas cartesiana
moleculas=zeros(num_mol,3);
mol=(1:num_mol)';
moleculas(mol,3)=rand(num_mol,1)*largo_l;
for mol=1: num_mol;
    x=a;
    y=a;
    while x^2+y^2 >= a^2
        x=(rand(1)-0.5)*2*a;
        y=(rand(1)-0.5)*2*a;
    end
    moleculas(mol,2)=y;
    moleculas(mol,1)=x;
end
```

Inyección “Homogenea cuasi random”

```
%Genera la inyeccion al azar manteniendo la concentracion de moleculas cte
moleculas=zeros(num_mol,3);
rdr=a/100;
mol=0;
for contador_seg=0:(largo_l+largo_r)/seg_l:(largo_l-(largo_l+largo_r)/seg_l)
    for radio2 = 0:rdr:(a-rdr)
        for mol1=1:
            floor(num_mol/(seg_l*largo_l/(largo_l+largo_r))/a^2*(2*radio2*rdr + rdr^2));
            mol=mol+1;
            radio=(rand(1)*0.999999*rdr + radio2);
            angulo=rand(1)*2*pi*0.99999;
            moleculas(mol,2)=radio*sin(angulo);
            moleculas(mol,1)=radio*cos(angulo);
            moleculas(mol,3)=rand(1)*(largo_l+largo_r)/seg_l+contador_seg;
        end
    end
end
for mol1=mol:(num_mol-1)
    mol=mol+1;
    radio=sqrt(rand(1)*a^2*0.9999);
    angulo=rand(1)*2*pi*0.99999;
    moleculas(mol,2)=radio*sin(angulo);
    moleculas(mol,1)=radio*cos(angulo);
    moleculas(mol,3)=rand*largo_l;
end
```

Inyección “Random Homo”

Para anillos equiespaciados

```
rdr=a/num_anillos;
mol_x_radio=zeros(num_anillos,2);
mol_x_radio(1,1)=0;
mol_x_radio(1,2)=1;
mol1=2
for mol=(2*rdr):rdr:a;
    mol_x_radio(mol1,1)=mol-rdr;
```

```

    mol_x_radio(mol1,2)=round(mol_x_radio(mol1-1,2)*(mol^2-(mol-rdr)^2)/((mol-
rdr)^2-(mol-2*rdr)^2));
    mol1=mol1+1;
end

num_mol=floor(sum(mol_x_radio(:,2))*(largo_l)/largo_seg);
moleculas=zeros(num_mol,3);

mol=0;
for contador_seg=(0:largo_seg:(floor(largo_l/largo_seg)*largo_seg-largo_seg));
    for radio2 = 1:num_anillos;
        for mol1=1: mol_x_radio(radio2,2);
            mol=mol+1;
            radio= rand(1)*0.999999*rdr + mol_x_radio(radio2,1);
            angulo=rand(1)*2*pi*0.99999;
            moleculas(mol,2)=radio*sin(angulo);
            moleculas(mol,1)=radio*cos(angulo);
            moleculas(mol,3)=rand(1)*largo_seg+contador_seg;
        end;
    end;
end;

for radio2 = 1:num_anillos;
    for mol1=1: ceil(mol_x_radio(radio2,2)*(largo_l-
floor(largo_l/largo_seg)*largo_seg)/largo_seg);
        mol=mol+1;
        radio= rand(1)*0.999999*rdr + mol_x_radio(radio2,1);
        angulo=rand(1)*2*pi*0.99999;
        moleculas(mol,2)=radio*sin(angulo);
        moleculas(mol,1)=radio*cos(angulo);
        moleculas(mol,3)=rand(1)*(largo_l-floor(largo_l/largo_seg) * largo_seg) +
floor(largo_l/largo_seg)*largo_seg;
    end;
end;

if mol > num_mol
    num_mol = mol
end

```

Para anillos isosuperficiales

```

num_mol=ceil(round(num_mol/(50*(largo_l)/largo_seg))*50*(largo_l)/largo_seg);
moleculas=zeros(num_mol,3);

rdr=a^2/50;
mol=0;
for contador_seg=(0:largo_seg:(floor(largo_l/largo_seg)*largo_seg-largo_seg));
    for radio2 = 0:rdr:(a^2-rdr);
        for mol1=1: round(num_mol/(50*(largo_l)/largo_seg));
            mol=mol+1;
            radio=sqrt(rand(1)*0.999999*rdr + radio2);
            angulo=rand(1)*2*pi*0.99999;
            moleculas(mol,2)=radio*sin(angulo);
            moleculas(mol,1)=radio*cos(angulo);
            moleculas(mol,3)=rand(1)*(largo_l+largo_r)/seg_l+contador_seg;
        end;
    end;
end;

for radio2 = 0:rdr:(a^2-rdr);
    for mol1=1: ceil(round(num_mol/(50*(largo_l)/largo_seg))*(largo_l-
floor(largo_l/largo_seg)*largo_seg)/largo_seg);
        mol=mol+1;
        radio=sqrt(rand(1)*0.999999*rdr + radio2);
        angulo=rand(1)*2*pi*0.99999;
        moleculas(mol,2)=radio*sin(angulo);
        moleculas(mol,1)=radio*cos(angulo);
        moleculas(mol,3)=rand(1)*(largo_l-floor(largo_l / largo_seg) * largo_seg)
+ floor(largo_l/largo_seg)*largo_seg;
    end;
end;

if mol > num_mol
    num_mol = mol
end

```

Transporte

En esta sección se presentan los diferentes algoritmos generados para simular el avance de las moléculas. Estos algoritmos se basan en diferentes suposiciones para el cálculo de la velocidad en el eje longitudinal y el tipo de interacción con la pared. En cuanto al cálculo del avance difusivo, éste puede realizarse suponiendo una distribución de saltos uniforme:

```
avance_dif = 2*(rand(1)*2-1) * sqrt(2*D*delta_t);
```

o una distribución normal de saltos:

```
avance_dif = randn(1) * sqrt(2*D*delta_t)
```

Las rutinas presentadas a continuación representan la *función_transporte* a la que se hace referencia en la estructura básica del algoritmo random walk descripta anteriormente.

Original

```
%distribución uniforme de saltos, velocidad convectiva calculada en la posición
final
ddx= 2*(rand(1)*2-1) * sqrt(2*D*delta_t);
ddy= 2*(rand(1)*2-1) * sqrt(2*D*delta_t);

x1 = moléculas(mol,1);
y1 = moléculas(mol,2);

if abs(x1+ddx) < a & abs(y1+ddy) < a & abs((x1+ddx)+(y1+ddy)*i)<a;
    moléculas(mol,1) = x1 + ddx;
    moléculas(mol,2) = y1 + ddy;

    radio=sqrt((x1+ddx)^2+(y1+ddy)^2);

    z = moléculas(mol,3) + 2*(rand(1)*2-1) * sqrt(2*D*delta_t) + delta_t *
(2*vel_lineal)*(1 - radio^2/a^2);
    moléculas(mol,3)=z;

else
    radio=sqrt(x1^2+y1^2);
    z = moléculas(mol,3) + 2*(rand(1)*2-1) * sqrt(2*D*delta_t) + 0.5 * delta_t *
(2*vel_lineal)*(1 - radio^2/a^2);
    moléculas(mol,3)=z;
end
```

Promedio de velocidad

Idem a “Original”, sólo que modifica el cálculo de z para aquellas moléculas que producen su cambio en x y/o en y cómo:

```
radio=(sqrt(x1^2+y1^2)+sqrt((x1+ddx)^2+(y1+ddy)^2))/2;
z = moléculas(mol,3) + 2*(rand(1)*2-1) * sqrt(2*D*delta_t) + delta_t *
(2*vel_lineal) * (1 - radio^2/a^2);
moléculas(mol,3)=z;
```

Integral de velocidad

```
%distribución normal de saltos
ddx= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);
ddy= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);

x1 = moléculas(mol,1);
y1 = moléculas(mol,2);

if abs((x1+ddx)+(y1+ddy)*i)<a;
    moléculas(mol,1) = x1 + ddx;
```

```

moleculas(mol,2) = y1 + ddy;
if abs(ddx) < 1e-7
    ddz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x1^2 - y1^2 - y1*ddy - 1/3*ddy^2);
else
    m=ddy/ddx;
    b=y1-m*x1;
    ddz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*((a^2-b^2)-b*m*((x1+ddx)^2-x1^2)/(ddx)-(1+m^2)/3*((x1+ddx)^3-x1^3)/(ddx));
end
z = moleculas(mol,3) + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + ddz;
moleculas(mol,3)=z;
else
    radio=sqrt(x1^2+y1^2);
    z = moleculas(mol,3) + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + 0.5 * delta_t *
(2*vel_lineal)*(1 - radio^2/a^2);
    moleculas(mol,3)=z;
end
end

```

Rebote plano (misma dirección)

Promediando el avance convectivo

```

%distribución normal de saltos, promedio de velocidades.
ddx= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);
ddy= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);

x1 = moleculas(mol,1);
y1 = moleculas(mol,2);

moleculas(mol,1) = x1 + ddx;
moleculas(mol,2) = y1 + ddy;
if abs((x1+ddx)+(y1+ddy)*i)<a;
    radio=(sqrt(x1^2+y1^2)+sqrt((x1+ddx)^2+(y1+ddy)^2))/2;
    z=moleculas(mol,3);
    z = z + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + delta_t*(2*vel_lineal)*(1 -
radio^2/a^2);
    moleculas(mol,3)=z;
else
    if abs(ddx)<1e-7
        punto=x1+ sign(y1)*sqrt(a^2-x1^2)*i;
        x22=x1 ;
    else
        m= (ddy)/(ddx);
        b=y1-m*x1;
        x22=(-2*m*b + sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        if x22>max(x1,x1+ddx) | x22 < min(x1, x1+ddx)
            x22=(-2*m*b - sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        end
        punto=x22+(m*x22+b)*i;
    end

    if abs(y1+ddy) > abs(imag(punto))
        %el y es mas grande que lo debido
        moleculas(mol,2) = 2*imag(punto) - (y1+ddy);
    end

    if abs(x1+ddx) > abs(real(punto))
        %el x es mas grande que lo debido
        moleculas(mol,1) = 2*real(punto) - (x1+ddx);
    end

    if ~(abs(moleculas(mol,1)+moleculas(mol,2)*i)<a)
        punto=a*0.999*exp(atan2(moleculas(mol,2),moleculas(mol,1))*i);
        moleculas(mol,1)=real(punto);
        moleculas(mol,2)=imag(punto);
    end

    radio=(sqrt(x1^2+y1^2)+sqrt(moleculas(mol,1)^2+moleculas(mol,2)^2))/2;
    z=moleculas(mol,3);
    z = z + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + delta_t*(2*vel_lineal)*(1 -
radio^2/a^2);
    moleculas(mol,3)=z;
end
end

```

Integrando el avance convectivo

```
%distribución normal de saltos
ddx= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);
ddy= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);

x1 = molculas(mol,1);
y1 = molculas(mol,2);

molculas(mol,1) = x1 + ddx;
molculas(mol,2) = y1 + ddy;
if abs((x1+ddx)+(y1+ddy)*i)<a;
    if abs(ddx) <1e-7
        dz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x1^2 - y1^2 - y1*ddy - 1/3*ddy^2);
    else
        m=ddy/ddx;
        b=y1-m*x1;
        ddz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*((a^2-b^2)-b*m*((x1+ddx)^2-x1^2)/(ddx)-(1+m^2)/3*((x1+ddx)^3-x1^3)/(ddx));
    end

    z = molculas(mol,3) + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + ddz;
    molculas(mol,3)=z;
else
    if abs(ddx)<1e-7
        punto=x1+ sign(y1)*sqrt(a^2-x1^2)*i;
        x22=x1 ;
    else
        m=(ddy)/(ddx);
        b=y1-m*x1;
        x22=(-2*m*b + sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        if x22>max(x1,x1+ddx) | x22 < min(x1, x1+ddx)
            x22=(-2*m*b - sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        end
        punto=x22+(m*x22+b)*i;
    end

    if abs(y1+ddy) > abs(imag(punto))
        %el y es mas grande que lo debido
        molculas(mol,2)= 2*imag(punto)-(y1+ddy);
    end

    if abs(x1+ddx) > abs(real(punto))
        %el x es mas grande que lo debido
        molculas(mol,1) = 2*real(punto) -(x1+ddx);
    end
    x22=real(punto);
    y22=imag(punto);

    if ~(abs(molculas(mol,1)+molculas(mol,2)*i)< a)
        punto=a*0.999*exp(atan2(molculas(mol,2),molculas(mol,1))*i);
        molculas(mol,1)=real(punto);
        molculas(mol,2)=imag(punto);
    end

    ddz1=0;
    ddz2=0;
    if abs(x22-x1) < 1e-7
        ddz1 = abs(punto)/(sqrt((y1+ddy)^2+(x1+ddx)^2))*delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x1^2 - y1^2 - y1*(y22-y1) - 1/3*(y22-y1)^2);
    else
        m=(ddy)/(ddx);
        b=y1-m*x1;
        ddz1 = abs(punto)/(sqrt((y1+ddy)^2+(x1+ddx)^2))*delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*((a^2-b^2)-b*m*((x22)^2-x1^2)/(x22-x1)-(1+m^2)/3*((x22)^3-x1^3)/(x22-x1));
    end

    if abs(molculas(mol,1)-x22) < 1e-7
        ddz2 = (sqrt((y1+ddy)^2+(x1+ddx)^2)-abs(punto))/(sqrt((y1+ddy)^2+(x1+ddx)^2))*delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x22^2 - y22^2 - 1/3*(molculas(mol,2)-y22)^2);
    else
        m=(molculas(mol,2)-y22)/(molculas(mol,1)-x22);
        b=y22-m*x22;
```

```

        ddz2 = (sqrt((y1+ddy)^2 + (x1+ddx)^2) - abs(punto)) / (sqrt((y1+ddy)^2 +
(x1+ddx)^2)) * delta_t * (2*vel_lineal) / a^2 * ((a^2 - b^2) - b * m * ((moleculas(mol,1))^2 -
x22^2) / (moleculas(mol,1) - x22) - (1+m^2) / 3 * ((moleculas(mol,1))^3 -
x22^3) / (moleculas(mol,1) - x22));
    end

    z = moleculas(mol,3) + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + ddz1+ddz2;
    moleculas(mol,3)=z;
end

```

Rebote angular

Promediando el avance convectivo

```

%distribución normal de saltos
ddx= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);
ddy= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);

x1 = moleculas(mol,1);
y1 = moleculas(mol,2);

moleculas(mol,1) = x1 + ddx;
moleculas(mol,2) = y1 + ddy;
if abs((x1+ddx)+(y1+ddy)*i) < a;
    radio=(sqrt(x1^2+y1^2)+sqrt((x1+ddx)^2+(y1+ddy)^2))/2;
    z=moleculas(mol,3);
    z = z + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + delta_t*(2*vel_lineal)*(1 -
radio^2/a^2);
    moleculas(mol,3)=z;
else
    if abs(ddx) < 1e-7
        punto=x1+ sign(y1)*sqrt(a^2-x1^2)*i;
        x22=x1;
    else
        m=(ddy)/(ddx);
        b=y1-m*x1;
        x22=(-2*m*b + sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        if x22>max(x1,x1+ddx) | x22 < min(x1, x1+ddx)
            x22=(-2*m*b - sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        end
        punto=x22+(m*x22+b)*i;
    end
    x22=real(punto);
    y22=imag(punto);
    angulo=2*atan2(-y22, -x22) - atan2(y1-y22, x1-x22);
    modulo= sqrt((ddy-(y22-y1))^2 + (ddx-(x22-x1))^2);

    moleculas(mol,1)= real(modulo*exp(angulo*i)) + x22;
    moleculas(mol,2)= imag(modulo*exp(angulo*i)) + y22;

    if ~(abs(moleculas(mol,1)+moleculas(mol,2)*i) < a)
        punto=a*0.999*exp(atan2(moleculas(mol,2),moleculas(mol,1))*i);
        moleculas(mol,1)=real(punto);
        moleculas(mol,2)=imag(punto);
    end

    radio=(sqrt(x1^2+y1^2)+sqrt(moleculas(mol,1)^2+moleculas(mol,2)^2))/2;
    z=moleculas(mol,3);
    z = z + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + delta_t*(2*vel_lineal)*(1 -
radio^2/a^2);
    moleculas(mol,3)=z;
end

```

Integrando el avance convectivo

```

%distribución normal de saltos
ddx= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);
ddy= randn(1) * sqrt(2*D*delta_t);
x1 = moleculas(mol,1);
y1 = moleculas(mol,2);

moleculas(mol,1) = x1 + ddx;
moleculas(mol,2) = y1 + ddy;

```



```

if abs((x1+ddx)+(y1+ddy)*i)<a;
    if abs(ddx) <1e-7
        ddz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x1^2 - y1^2 - y1*ddy - 1/3*ddy^2);
    else
        m=ddy/ddx;
        b=y1-m*x1;
        ddz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*((a^2-b^2)-b*m*((x1+ddx)^2-x1^2)/(ddx)-(1+m^2)/3*((x1+ddx)^3-x1^3)/(ddx));
    end
    z = moléculas(mol,3) + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + ddz;
    moléculas(mol,3)=z;
else
    if abs(ddx)<1e-7
        punto=x1+ sign(y1)*sqrt(a^2-x1^2)*i;
        x22=x1 ;
    else
        m= (ddy) / (ddx) ;
        b=y1-m*x1;
        x22=(-2*m*b + sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        if x22>max(x1,x1+ddx) | x22 < min(x1, x1+ddx)
            x22=(-2*m*b - sqrt(4*m^2*b^2-4*(1+m^2)*(b^2-a^2)))/(2*(1+m^2));
        end
        punto=x22+(m*x22+b)*i;
    end
    x22=real(punto);
    y22=imag(punto);
    angulo=2*atan2(-y22, -x22) - atan2(y1-y22, x1-x22);
    modulo= sqrt((ddy-(y22-y1))^2 + (ddx-(x22-x1))^2);

    moléculas(mol,1)= real(modulo*exp(angulo*i)) + x22;
    moléculas(mol,2)= imag(modulo*exp(angulo*i)) + y22;

    if ~(abs(moléculas(mol,1)+moléculas(mol,2)*i)< a)
        punto=a*0.999*exp(atan2(moléculas(mol,2),moléculas(mol,1))*i);
        moléculas(mol,1)=real(punto);
        moléculas(mol,2)=imag(punto);
    end

    ddz1=0;
    ddz2=0;
    if abs(x22-x1) < 1e-7
        ddz1 = abs(punto)/(sqrt((y1+ddy)^2+
(x1+ddx)^2))*delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x1^2 - y1^2 - y1*(y22-y1) -
1/3*(y22-y1)^2) ;
    else
        m= (ddy) / (ddx) ;
        b=y1-m*x1;
        ddz1 = abs(punto)/(sqrt((y1+ddy)^2+
(x1+ddx)^2))*delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*((a^2-b^2)-b*m*((x22)^2-x1^2)/(x22-x1)-
(1+m^2)/3*((x22)^3-x1^3)/(x22-x1));
    end
    if abs(moléculas(mol,1)-x22) < 1e-7
        ddz2 = (sqrt((y1+ddy)^2+ (x1+ddx)^2)-abs(punto))/(sqrt((y1+ddy)^2+
(x1+ddx)^2))*delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x22^2 - y22^2 -
y22*(moléculas(mol,2)-y22) - 1/3*(moléculas(mol,2)-y22)^2);
    else
        m=(moléculas(mol,2)-y22)/(moléculas(mol,1)-x22);
        b=y22-m*x22;
        ddz2 = (sqrt((y1+ddy)^2+ (x1+ddx)^2)-abs(punto))/(sqrt((y1+ddy)^2+
(x1+ddx)^2))*delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*((a^2-b^2)-b*m*((moléculas(mol,1))^2-
x22^2)/(moléculas(mol,1)-x22)-(1+m^2)/3*((moléculas(mol,1))^3-
x22^3)/(moléculas(mol,1)-x22));
    end
    z = moléculas(mol,3) + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + ddz1+ddz2;
    moléculas(mol,3)=z;
end

```

Difusión radial infinita

```

% integral de la velocidad
x1 = moléculas(mol,1);
y1 = moléculas(mol,2);
%lineal con el radio
%radio_azar= rand(1)*0.99999*a;
%lineal con la sup
radio_azar= sqrt(rand(1)*0.99999*a^2);

```

```

angulo_azar=rand(1)*.99999*2*pi*i;
moleculas(mol,1) = real(radius_azar*exp(angulo_azar));
moleculas(mol,2) = imag(radius_azar*exp(angulo_azar));
ddx= moleculas(mol,1)-x1;
ddy= moleculas(mol,2)-y1;
if abs(ddx) <1e-7
    ddz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*(a^2 -x1^2 - y1^2 - y1*ddy - 1/3*ddy^2);
else
    m=ddy/ddx;
    b=y1-m*x1;
    ddz=delta_t*(2*vel_lineal)/a^2*((a^2-b^2)-b*m*((x1+ddx)^2-x1^2)/(ddx)-(1+m^2)/3*((x1+ddx)^3-x1^3)/(ddx));
end
z = moleculas(mol,3) + randn(1) * sqrt(2*D*delta_t) + ddz;
moleculas(mol,3)=z;

```

Método “Cell-Devs”

Esta sección describe el método Cell-DevS utilizando el lenguaje NCD++ para la simulación de sistemas en flujo. El mismo fue programado por el Lic. Alejandro Troccoli. Las bases de este método fueron dadas en el Capítulo 5.

El modelo planteado acopla dos componentes: un modelo DEVS denominado *fia* que representa al tubo y un generador continuo atómico denominado *generator* como muestra la Figura Ap2-4. El generador atómico tiene un puerto de salida denominado *out* a través del cual se dispara el evento de difusión. Este puerto de salida se une al puerto de entrada *diffusion* del modelo *fia* (línea 2). Ésto significa que todos los eventos de salida emitidos a través del puerto *out* serán recibidos como eventos externos por el modelo *fia* a través del puerto *diffusion*. Al generador atómico se le definió un parámetro de frecuencia para que trabaje adecuadamente. Ésto se lleva a cabo en las líneas 4 y 5 donde se fija la frecuencia en 14 ms.

```

00 [Top]
01 components : fia generator@ConstGenerator
02 link : out@generator diffuse@fia
03
04 [generator]
05 frequency : 00:00:00:014

```

Figura Ap2-4: Componentes del modelo Cell-DEVS

La frecuencia de difusión fue calculada a través de la distancia característica de difusión descrita para random walk ($\Delta l = (2 \cdot D_m \cdot t)^{0.5}$). La frecuencia se evaluó como el tiempo necesario para que esta distancia característica sea igual al ancho de una celda (0.001 cm). Tomando a D_m igual a $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ se obtiene una frecuencia de 14 ms. En este tiempo, se supondrá que dos celdas vecinas difundieron de tal manera que homogenizaron su concentración. La difusión axial no fue considerada ya que su contribución al transporte es mínima.

La Figura Ap2-5 muestra la definición del modelo acoplado *fia*. La línea 6 define el puerto difusivo de entrada, la línea 7 fija el tipo de modelo acoplado, y las líneas 8 y 9 definen las dimensiones del espacio celular.

La línea 10 fija la demora inercial. Una celda con demora inercial a la que le ha sido programado un valor futuro f , priorizará este valor si al recibir un evento externo y evaluar la regla de transición local se obtiene un nuevo valor futuro f_i (con $f \neq f_i$). En este caso f_i va a ser programado como el futuro valor con la demora prefijada d . La línea 11 establece que el espacio celular no será cerrado (las filas del final no se juntan con las del principio), y las líneas 12 a la 14 fijan la vecindad de las celdas.

La línea 15 y 16 definen el valor inicial de la celda. Este valor inicial ha sido fijado como 0.8 M puesto que es la concentración de HNO_3 empleada. Para las celdas de la región del *loop* este valor se fijó en 0 (representando la inyección de H_2O)

```
05 [fia]
06 in : diffuse
07 type : cell
08 width : 200
09 height : 25
10 delay : inertial
11 border : nowrapped
12 neighbors : fia(-1,-1) fia(-1,0) fia(-1,1)
13 neighbors : fia(0,-1) fia(0,0) fia(0,1)
14 neighbors : fia(1,-1) fia(1,0) fia(1,1)
15 initialvalue : 0.8
16 initialcellvalue : fia.val
17 localtransition : transport
```

Figura Ap2-5: Definición del modelo acoplado *fia*

La línea 17 fija la función de transición como un conjunto de reglas bajo el nombre de *transport*, que son definidas en las líneas 19 a 20 de la Figura Ap2-6. El transporte convectivo se definió arbitrariamente en la dirección en que aumenta el número de columna, de forma tal que, en la representación gráfica, se verá el flujo de izquierda a derecha. Siendo este el caso, la regla de transición local de la fase de transporte fijará el valor actual de su celda vecina (0,-1). El grado en que esto se produce, depende de la velocidad de flujo, a su vez dependiente de la posición de la celda. Como se dijo, esta velocidad tiene su máximo en el centro del tubo y decrece hacia las paredes, lo que se fija en la primera regla de transporte en la línea 19.

```
18 [transport]
19 rule : { (0,-1) } { LongitudCelda / ( umax * ( 1 - power( cellPos(0) *
    AltoCelda + Altocelda / 2 , 2) / a^2 )) * 1000 } { cellpos(1) != 0 }
20 rule : { 0.8 } { LongitudCelda / ( umax * ( 1 - power( cellPos(0) *
    AltoCelda + Altocelda / 2 , 2) / a^2 )) * 1000 } { cellpos(1) = 0 }
```

Figura Ap2-6: Reglas de transporte convectivo

Como se mencionó en el capítulo 5, cada regla de transporte tiene 3 componentes: un VALOR, una DEMORA, y una CONDICION. Para esta primera regla estos componentes son:

Valor: $\{ (0,-1) \}$ // Fija el valor de la celda vecina de la izquierda

Delay: $\{ \text{LongitudCelda} / (\text{umax} * (1 - \text{power}(\text{cellPos}(0) * \text{AltoCelda} + \text{AltoCelda} / 2 , 2) / a^2)) * 1000 \}$

Condition: $\{ \text{cellpos}(1) \neq 0 \}$

La demora es calculada utilizando la ecuación del perfil de velocidad parabólico. Para calcular la distancia de la celda al centro del tubo, la herramienta NCD++ esta equipada de una función denominada *cellpos* que devuelve la coordenada de la celda cuyo valor se desea. Para un modelo de 2 dimensiones, *cellpos(0)* devuelve la fila de la celda. Luego:

$$\text{cellPos}(0) * 0.001 + 0.0005$$

es la distancia del centro de la celda hasta el centro del tubo, y:

$$(2 * \text{umax} * (1 - \text{power}(\text{cellPos}(0) * 0.001 + 0.0005 , 2) / a^2))$$

es la forma de expresar el perfil de velocidad $u(r)$ en NCD++ para un tubo de radio interno a . La demora se establece como el tiempo en ms que necesita una partícula moviéndose a la velocidad lineal de su posición radial para recorrer el largo de la celda. Este tiempo puede calcularse como:

$$0.1 / u(r) * 1000$$

Esta regla es sólo válida si la celda posee una celda vecina a la izquierda (0,-1). Las celdas del borde derecho (las de la columna 0) no tienen este pre-requisito que se fija en el componente CONDICION como *cellpos(1) != 0*, y por lo tanto, deben tener una regla diferente. Esta nueva regla esta definida en la línea 20, que adjudica a estas celdas el valor 0.8 (correspondiente a la concentración de la solución carrier utilizada).

La simulación comienza a $t = 0$, todas las celdas evalúan sus funciones de transición local y programan su próximo cambio teniendo en cuenta la demora calculada en el párrafo anterior. Una celda en la fila 2, por ejemplo para $a = 0.025$ cm y $q = 1.33$ cm³ min⁻¹, programará su cambio interno para un tiempo $t = 4$ ms, y una en la fila 3 para $t = 5$ ms. De esta forma, a tiempo $t = 4$ ms todas las celdas en fila 2 mandarán un evento de salida a toda su vecindad. Las celdas en la fila 3 recibirán este evento y evaluarán su función de

transición local, que establece que deben tomar el valor de su celda vecina a la izquierda. Sin embargo, como ésta aún no ha cambiado su valor, su nuevo valor será el mismo que el *valor futuro* anterior. De esta forma, las celdas de la fila 2 mantendrán su programa de transición interno hasta $t = 5$ ms. En este tiempo, todas las celdas de la fila 3 con su regla de transición programada, enviarán su nuevo valor a los vecinos. Así, una celda de la fila 3 recibirá un nuevo valor de su vecino izquierdo y ejecutará nuevamente su regla de transición local, pero en este momento, la demora ha expirado y no existe un *valor futuro* programado, con lo cuál, el resultado de esta evaluación producirá el valor programado como valor futuro para $t = 10$ ms.

La Figura Ap2-7 muestra las reglas de difusión radial. Para las celdas que no están en contacto con las paredes del tubo, la función de difusión establece que el nuevo valor de la celda será el promedio de 3 de ellas, como muestra la línea 22. Se fijó una demora de 1 ms. A pesar que 0 ms sería una demora más apropiada, éste valor no es aceptado por la version de NCD++ para la cuál se ha diseñado el modelo. Se ha diseñado una nueva version que implementa un formalismo Cell-DEvS en paralelo que incorporará la opción de demoras nulas.

Las reglas de las líneas 23 y la 24 establecen el comportamiento de las celdas en contacto con la pared. Para estas celdas el promedio se realiza simplemente entre dos celdas.

```

21 [diffusion]
22 rule : { ((-1,0) + (0,0) + (1,0)) / 3 } 1 { cellpos(0) != 0 AND
        cellpos(0) != 24 }
23 rule : { ((-1,0) + (0,0)) / 2 } 1 { cellpos(0) != 0 AND cellpos(0) = 24 }
24 rule : { ((0,0) + (1,0)) / 2 } 1 { cellpos(0) = 0 AND cellpos(0) != 24 }

```

Figura Ap2-7: Regla de difusión radial

Hasta aquí se ha definido la regla de difusión, restando ver cómo será evaluada cuando un evento externo se reciba por el puerto de entrada *diffuse*. La Figura Ap2-8 muestra la forma en que se establece la conexión entre el puerto de entrada *diffuse* del modelo *fia* y el puerto de entrada *diffuse* de la celda (línea 27), y establece que la función de difusión será evaluada a la llegada de un evento externo a este puerto (línea 28).

```

[fia]
27 link : diffuse diffuse@fia(x,y)

28 PortInTransition : diffuse@fia(x,y) diffusion

```

Figura Ap2-8: Puerto *diffuse* del modelo *fia*

Glosario y símbolos utilizados

Glosario y símbolos utilizados

AAS:

Atomic Absorption Spectrometry. Espectrometría de Absorción Atómica

automatización

Tendencia actual de reemplazar operaciones manuales (y ciertas decisiones) realizadas por el analista por sistemas autónomos.

batch:

Técnica convencional de análisis por lote. Por ejemplo, se debe tomar una alícuota de muestra, agregar una cierta cantidad de reactivos y llevar a volumen, midiendo posteriormente con un detector adecuado.

canal:

Se denomina así a cada tubería de un sistema en flujo donde circula un fluido

carrier:

Solución transportadora de un sistema en flujo de línea única

carry over:

Término que se utiliza en cualquier técnica secuencial de análisis a la contaminación cruzada de muestra, es decir, cuando alguna información analítica de una muestra analizada, influye en la información analítica obtenida de una muestra analizada posteriormente.

Cell-DEvS

“Cellular-Discrete Events System”: extensión del formalismo DEvS con el objetivo de mejorar la definición de modelos celulares: (ver Capítulo 5).

CFA

Continuous Flow Analysis. Análisis en flujo segmentado por aire

CGL

Cromatografía gas líquido

coil

configuración espacial en forma de bobina o hélice tridimensional.

configuración reversa

la muestra se usa como carrier y lo que se inyecta es el reactivo

CV

Coeficiente de variación. También conocido como RSD.

DevS

“Discrete Events System” Formalismo para la simulación de eventos discretos (ver Capítulo 6)

e.g.

“exempli gratia”, voz latina que significa “por gracia del ejemplo”, es decir “por ejemplo”. En español no es utilizada frecuentemente, optándose por *verbi gratia* (“v.g.”)

FIA

Flow Injection Analysis.

ICP AES:

Plasma acoplado Inductivamente con detección espectroscópica de emisión atómica

ICP MS

Plasma acoplado Inductivamente, acoplado a un detector de masas

ICM

Método Conductimétrico Integral

i.e.:

id est, voz latina que significa “es decir”.

“Loop” o “loop de muestra”:

Parte del sistema en flujo que está compuesto por un tubo similar al utilizado en el resto del *manifold*, el cual es llenado con la muestra a analizar

manifold:

Configuración del sistema en flujo. En general se lo utiliza como la porción del sistema que se ubica entre la válvula inyectora y el detector.

performance:

Es la castellanización del vocablo inglés homónimo. Si bien esta palabra no existe en idioma español, es extensamente utilizada en Química Analítica y será utilizada a lo largo de este trabajo. Se entiende por “Performance Analítica” al conjunto de parámetros que definen la potencialidad y aplicabilidad de un método de análisis. Entre estos parámetros se encuentran el límite de detección, el ámbito dinámico lineal, la sensibilidad, la reproducibilidad, la repetitividad, la frecuencia analítica, la especificidad, el costo del análisis (consumo de reactivos, consumo de muestra, producción de residuos), entre otros.

plug:

tapón.

random walk

“Paseo aleatorio”: Método de simulación: Ver Capítulo 5

RSD:

Relative Standard Desviation: Desviación estándar relativa: se define como el cociente entre la desviación estándar y la media muestral. Este cociente multiplicado por 100 se conoce como Desviación estandar relativa porcentual y se denota RSD%

septum:

Pieza de goma que se coloca en el módulo de inyección de un cromatógrafo de gases (CGL). La inyección de la muestra se realiza con una jeringa cuya aguja perfora esta pieza.

slug:

Tipo de inyección con la que se conoce a la interposición directa e indefinida en tiempo del *loop* de muestra en el canal del carrier.

Stooped-Flow

Técnica que se basa en la detención del flujo de la solución carrier en un sistema en flujo.

transiente:

Castellanización del vocablo inglés *transient*. Si bien esta palabra no existe en idioma español, es extensamente utilizada en Química Analítica e Industrial para describir señales transitorias, es decir que tienen su desarrollo completo (aparición y desaparición) en un intervalo acotado de tiempo. Por su uso extendido en estas disciplinas se ha preferido utilizar, en el desarrollo de este trabajo, el vocablo *transiente* en lugar de la palabra “transitorio”.

varianza:

Uno de los parámetros que describen la dispersión de los valores en una distribución. Se calcula elevando la desviación estándar.

v.g.:

verbi gratia, voz latina que significa 'por gracia de la palabra'. Funciona en español como locución adverbial “por ejemplo”.

Símbolos utilizados:

Símbolo	Relación con otros parámetros	Significado	unidades
$\pm_{95\%}$		Intervalo de confianza para un nivel de significancia del 95%	
Δ		Densidad	$\text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^3$
H		Viscosidad	cp
$\eta \delta^{-1}$		Viscosidad cinemática	$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
ΔC		Diferencia de concentración	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
Δp		Caída e presión	Pa
$\Delta t_{1/2}$		ancho de pico a media altura	s
Δt_b		tiempo transcurrido entre la aparición de la señal y el retorno a la línea de base	s
$\Delta V_{1/2}$	$\Delta t_{1/2} \cdot q$	Volumen de carrier propulsado en un tiempo $\Delta t_{1/2}$	cm^3

Símbolo	Relación con otros parámetros	Significado	unidades
ΔV_b	$\Delta t_b \cdot q$	Volumen de carrier propulsado entre la aparición de la señal y el retorno a la línea de base	cm ³
κ	ζ^{-1}	Conductividad específica	S cm ⁻¹
λ	a/R_c	Relación Radio interno / radio del coil	
Λ		Conductividad equivalente	S cm ² equiv ⁻¹
ϱ		Resistividad específica	Ω cm ⁻¹
θ	t/t_m	Tiempo reducido	
σ_t^2		Varianza del pico	
$(\sigma_{\text{componente}})^2$		Contribución a la varianza total por un cierto componente del sistema (<i>i.e.</i> , inyección, transporte, detección)	s ² ó cm ⁶
τ	$D_m \cdot t_m \cdot a^2$	Número de Fourier	
μ		Movilidad iónica	
a		Radio interno del conducto	
A_D	$\Delta V_b \cdot S_V^{-1}$	Grado de dispersión Axial	
C		Concentración	mol L ⁻¹
D	$b \cdot b_0^{-1}$	Coefficiente de dispersión de Ruzicka	
De	$Re \lambda^{0.5}$	Número de Dean	
D_L		coeficiente de dispersión axial	m ² s ⁻¹
D_m		coeficiente de difusión molecular	m ² s ⁻¹
D_N	Pe_r^{-1}	Número de dispersión	
D_r		coeficiente de dispersión radial	m ² s ⁻¹
F		Consumo de carrier por pico	cm ³
f_a		Frecuencia analítica	muestras h ⁻¹
G		Conductividad	S cm ⁻¹
G^*	$G \cdot G_0^{-1}$	Conductividad equivalente	
h		Altura de la señal	
h_0		Altura de la señal estacionaria	
H		Altura del plato teórico	cm
H		Altura del plato teórico	cm
H_0		Altura del plato teórico para tubos rectos	
J_r	$D \cdot A_D^{-1}$	Intensidad de la dispersión Radial	
L		Largo del reactor	cm
l, l_0, L_0		Largo del <i>loop</i>	cm
LOD, LD		Límite de detección	mol L ⁻¹
Pe_L	$\bar{u} \cdot L \cdot D_m^{-1}$	Peclet axial	
Pe_r	$\bar{u} \cdot a \cdot D_m^{-1}$	Peclet radial	

Símbolo	Relación con otros parámetros	Significado	unidades
q		Caudal medio del fluido	$\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$
R_c		Radio del coil	
Re	$2 \cdot \bar{u} \cdot a \cdot \delta \cdot \eta^{-1}$	Número de Reynolds	
Re_c		Reynolds crítico	
s		Termino cinético que indica la aparición o consumo de sustancia debido a reacción química	
Sc	$\eta \cdot \delta^{-1} \cdot D_m^{-1}$	Número de Schmidt	
S_V	$\pi \cdot a^2 \cdot l$	Volumen de inyección	cm^3
$S_{1/2}$		Volumen de inyección para que $D = 2$	cm^3
$t_{1/2}$		Tiempo medio de dispersión, ancho de pico a media altura	s
t_a		Tiempo de aparición	s
t_m		Tiempo de medio de residencia	s
t_R		Tiempo de residencia (máximo del pico)	s
u		Velocidad lineal	cm s^{-1}
\bar{u}		Velocidad lineal media	cm s^{-1}
$V_{1/2}$	$T_{1/2} \cdot q$	Volumen medio de dispersión	cm^3
V_{celda}		Volumen de la celda de detección	cm^3

Índices de Figuras, Gráficos y Tablas

Índice de Figuras, Gráficos y Tablas

Figuras:

Figura 1-1: Sistemas en flujo: Estímulo Respuesta.....	6
Figura 1-2: Sistema Multiconmutación sencillo	18
Figura 1-3: Bomba Peristáltica.....	22
Figura 1-4: Detalle de los sujetadores	22
Figura 1-5: Válvula giratoria simple	23
Figura 1-6: Principio de operación válvula rotatoria.....	23
Figura 1-7: Modelo comercial.....	23
Figura 1-8: Válvula tipo Zagatto <i>et al.</i>	24
Figura 1-9: Inyección tipo <i>slug</i> : distribución espacial de masa inicial (Q).....	26
Figura 1-10: Inyección por tiempo: distribución espacial de masa inicial (Q).....	27
Figura 2-1: Coordenadas utilizadas.....	45
Figura 2-2: Curva de tiempos de residencia.....	47
Figura 2-3: Curvas E, C y F para distintos patrones de flujo[Levenspiel, 1962 #2].....	48
Figura 2-4: El proceso dispersivo.....	52
Figura 2-5: Señal vs distribución de concentración	54
Figura 2-6: Dispersión y difusión radial y axial.....	58
Figura 2-7: Perfil de la señal en FIA y en CFA.....	60
Figura 2-8: Interdispersión entre la muestra y el <i>carrier</i>	61
Figura 2-9: Señal FIA, concentración vs. D	65
Figura 2-10: Definición de $\Delta t_{1/2}$ y Δt_b	69
Figura 2-11: Modelo de Li y Gao[Li, 1996 #109].....	75
Figura 2-12: Señal transiente genérica	88
Figura 2-13: Dominio de las soluciones para la ecuación convectiva-difusiva en función de τ y Pe_τ	93
Figura 2-14: Zonas de validez de diversas soluciones a la ecuación-difusiva convectiva[Probstein, 1994 #156].....	97

Figura 2-15: Comparación de señal utilizando reactor en <i>coil</i> (a) y uno recto (b).....	103
Figura 2-16: Disminución de la altura del plato teórico al aumentar el patrón secundario de flujo en un <i>coil</i>	106
Figura 2-17: Fragmentación del tubo en segmentos y anillos	113
Figura 2-18: Influencia del S_V en el transiente FIA	128
Figura 3-1: Diagrama Experimental.....	156
Figura 3-2: Modelo simplificado del proceso	170
Figura 3-3: Distintos estados del sistema	171
Figura 3-4: Definición del IDQ	191
Figura 3-5: Sistema monolínea utilizado.....	200
Figura 4-1: Patrón ICM característico.....	215
Figura 4-2: Modelo de las secciones del sistema	217
Figura 4-3: Circuito eléctrico equivalente.....	217
Figura 4-4: Distribución radial de concentración.....	220
Figura 4-5: Curvas de decaimiento en simple interfase, Painton y Mottola[Painton, 1983 #31].....	225
Figura 4-6: Efecto de k_2 sobre $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$	240
Figura 4-7: Efecto de t_l en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$	244
Figura 4-8: Efecto de k_1 en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$	248
Figura 4-9: Efecto de k_5 en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$	253
Figura 4-10: Efecto de k_3 en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$	256
Figura 4-11: Efecto de t_2 en $G^*(t)$, $S_{eq}(t)$ y $L_{eq}(t)$	261
Figura 4-12: Contribuciones de $L_{eq}(t)$	264
Figura 5-1: Seccionamiento del sistema FIA	276
Figura 5-2: Esquema eléctrico 1.....	279
Figura 5-3: Esquema eléctrico 2.....	280
Figura 5-4: Esquema de la proyección radial de moléculas en un disco	281
Figura 5-5: Diferente comportamiento de moléculas en una misma posición radial en la detección conductimétrica puntual.	282
Figura 5-6: Simplificación en la simulación de la detección conductimétrica puntual.....	284
Figura 5-7: Inyección “Random radial”: Distribución radial.	295
Figura 5-8: Inyección “Random”: distribución radial.	296
Figura 5-9: Inyección “Homogénea cuasi Random”: distribución radial.....	297
Figura 5-10: Cambio en la distribución de saltos moleculares para moléculas cercanas a la pared	324
Figura 5-11: Diferentes tipos de rebote sobre la pared.....	326
Figura 5-12: Cell-DEvS, vecindad de una celda	352
Figura 5-13: Relación entre el espacio celular y el tamaño real del tubo.....	354
Figura 6-1: Modelo de Painton y Mottola para el estudio de sistemas con reacción química	368

Figura 6-2: Representación del bolo de muestra con reacción de neutralización.....	378
Figura Ap1-1: Esquema del sistema de medición	399
Figura Ap1-2: Modelo de las secciones del sistema	399
Figura Ap1-3: Circuito eléctrico equivalente.....	400
Figura Ap2-4: Componentes del modelo Cell-DEVS.....	437
Figura Ap2-5: Definición del modelo acoplado <i>fia</i>	438
Figura Ap2-6: Reglas de transporte convectivo	438
Figura Ap2-7: Regla de difusión radial.....	440
Figura Ap2-8: Puerto <i>diffuse</i> del modelo <i>fia</i>	440

Gráficos:

Gráfico 2-1: Verificación de las condiciones supuestas por Vanderslice <i>et al.</i> [Vanderslice, 1981 #22].....	98
Gráfico 2-2: Distribución de módulos de las velocidades de difusión	116
Gráfico 2-3: Distribución homogénea de saltos	117
Gráfico 2-4: Distribución Gaussiana de saltos	117
Gráfico 2-5: Influencia del Largo del Reactor en la dispersión	123
Gráfico 2-6: Influencia de la velocidad de flujo en la dispersión.....	126
Gráfico 2-7: Influencia del radio del tubo en la dispersión	126
Gráfico 2-8: Influencia del Largo del <i>loop</i> en la dispersión.....	128
Gráfico 2-9: Frecuencia analítica en función del t_R en condiciones FIA.....	133
Gráfico 2-10: Ajuste de la relación H/H_0 en función de De^2Sc	134
Gráfico 3-1: Calibración de la Interfase Analógica Digital.....	160
Gráfico 2-2: Efecto de la concentración del <i>carrier</i> en la señal	160
Gráfico 3-3: Relación entre Conductancia leída y la distancia entre las puntas de platino	161
Gráfico 3-4: Conductancia calculada vs. experimental al variar la distancia entre puntas	163
Gráfico 3-5: Calibración de la celda conductimétrica puntual	164
Gráfico 3-6: Patrón de respuesta experimental típico	165
Gráfico 3-7: Influencia de la conductividad específica del pulso inyectado en el perfil obtenido	167
Gráfico 3-8: Reproducibilidad de los perfiles obtenidos.....	168
Gráfico 3-9: Evaluación de la homocedasticidad de la reproducibilidad/	168
Gráfico 3-10: Efecto de la naturaleza del dieléctrico	172
Gráfico 3-11: Influencia del largo del reactor	175
Gráfico 3-12: Influencia del largo del reactor corrigiendo G^*	176
Gráfico 3-13: Efecto de la configuración espacial del reactor	177
Gráfico 3-14: Efecto de la velocidad de flujo	178
Gráfico 3-15: Efecto del largo del <i>loop</i>	179

Gráfico 3-16: Contribución del inyector	182
Gráfico 3-17: Contribución del Reactor	183
Gráfico 3-18: Suma de contribuciones	184
Gráfico 3-19: Efecto del radio del tubo	186
Gráfico 3-20: Variación del radio del reactor para $a_{loop} = 0.025$ cm	186
Gráfico 3-21: Variación del radio del reactor para $a_{loop} = 0.040$ cm	186
Gráfico 3-22: Efecto L y q manteniendo t_a	188
Gráfico 3-23: Comparación rectos y <i>coils</i> manteniendo t_a	189
Gráfico 3-24: IDQ vs t para distintos L	193
Gráfico 3-25: IDQ vs L para distintos q	193
Gráfico 3-26: $IDQ(t_a)$ vs θ	194
Gráfico 3-27: IDQ vs t para distintos q	194
Gráfico 3-28: Comparación entre $IDQ(t_a)$ y D en función de l	195
Gráfico 3-29: $IDQ(t)$ para distintos l	195
Gráfico 3-30: IDQ vs $l \cdot L^{-1}$	196
Gráfico 3-31: Comparación de la dispersión física del Sistema I y Sistema II	202
Gráfico 3-32: Influencia de la agitación en el perfil ICM	207
Gráfico 3-33: Influencia de la frecuencia de agitación en el perfil ICM	208
Gráfico 3-34: Influencia de la sección del <i>manifold</i> agitada en el perfil ICM	209
Gráfico 4-1: S_{eq} en función de t	222
Gráfico 4-2: Efecto de p en el perfil de velocidades	223
Gráfico 4-3: Efecto de p en $S_{eq}(t)$	224
Gráfico 4-4: Efecto de los parámetros en la Ecuación 4-20	226
Gráfico 4-5: Efecto de los parámetros en la Ecuación 4-21	226
Gráfico 4-6: Ajuste preliminar a las curvas experimentales	230
Gráfico 4-7: $t_{0.5} \cdot (L+l) \cdot L^{-1}$ vs \bar{u}^{-1}	234
Gráfico 4-8: $t_{0.5} \cdot (L+l) \cdot L^{-1}$ vs u_l	234
Gráfico 4-9: $t_{0.5}$ vs t_2	234
Gráfico 4-10: Parámetros de ajuste para 6 réplicas (Ajustando k_2)	236
Gráfico 4-11: Parámetros de ajuste para 6 réplicas (calculando k_2 a través de $t_{0.5}$)	237
Gráfico 4-12: Dependencia de k_1 con \bar{u} para L variable	239
Gráfico 4-13: Dependencia de k_1 con L con \bar{u} como variable para tubos rectos y en <i>coil</i>	239
Gráfico 4-14: Dependencia de k_2 con \bar{u}	240
Gráfico 4-15: Dependencia de k_4 con \bar{u}	240
Gráfico 4-16: Dependencia de k_2 con l	241
Gráfico 4-17: Dependencia de k_4 con l	241
Gráfico 4-18: Dependencia de k_2 con L	241

Gráfico 4-19: Dependencia de k_4 con L	241
Gráfico 4-20: Parámetros de ajuste para 6 réplicas (ajustando k_5).	243
Gráfico 4-21: Dependencia de t_1 con L	244
Gráfico 4-22: Dependencia de t_1 con l	245
Gráfico 4-23: Dependencia de t_1 con \bar{u}	245
Gráfico 4-24: Dependencia de t_1 con a (en función de \bar{u})	246
Gráfico 4-25: Dependencia de k_1 con \bar{u} y configuración espacial del reactor	249
Gráfico 4-26: Dependencia de k_1 con \bar{u} para L variable	250
Gráfico 4-27: Dependencia de k_1 con L con \bar{u} como variable para tubos rectos y en <i>coil</i>	250
Gráfico 4-28: Dependencia de k_1 con l (en función de \bar{u}).....	251
Gráfico 4-29: Dependencia de k_1 con a (en función de \bar{u}).....	252
Gráfico 4-30: Dependencia de k_1 con a (en función de $l \cdot L^{-1}$)	252
Gráfico 4-31: Dependencia de k_5 con l	253
Gráfico 4-32: Dependencia de k_5 con \bar{u} para tubos rectos.....	254
Gráfico 4-33: Dependencia de k_5 con \bar{u} para tubos en <i>coil</i>	254
Gráfico 4-34: Variación de k_5 suponiendo dependencia lineal entre b_1 , b_2 y b_3 con l	255
Gráfico 4-35: Dependencia de k_3 con l	257
Gráfico 4-36: Dependencia de k_3 con L	257
Gráfico 4-37: Dependencia de k_3 con \bar{u}	258
Gráfico 4-38: Dependencia de k_3 con \bar{u}	259
Gráfico 4-39: Dependencia de t_2 con l	261
Gráfico 4-40: Dependencia de t_2 con L	262
Gráfico 4-41: Pendientes (t_2 vs L) en función de \bar{u}^{-1}	263
Gráfico 4-42: Ordenada al origen de (t_2 vs L), en función de \bar{u}^{-1}	263
Gráfico 4-43: t_a calculado a través de la Ecuación 4-34 vs t_a experimental	266
Gráfico 4-44: Δt_b calculado vs Δt_b experimental	266
Gráfico 4-45: T_R vs t_2	267
Gráfico 4-46: Comparación ente IDQ(t) experimental y el calculado a través del modelo	268
Gráfico 5-1: Efecto del número de partículas en el perfil simulado obtenido	289
Gráfico 5-2: Número de moléculas totales vs. tiempo de simulación total	291
Gráfico 5-3: Suavizado de los perfiles por promedio de simulaciones consecutivas.....	291
Gráfico 5-4: Efecto del número de moléculas iniciales en la varianza de la señal simulada.....	293
Gráfico 5-5: Efecto del modelo de inyección en el perfil puntual simulado	298
Gráfico 5-6: Conductividad de cada celda en función del grado de ocupación por entes dieléctricos	304

Gráfico 5-7: Relación de la conductividad de cada celda calculada por dos vías diferentes	304
Gráfico 5-8: Respuesta de los detectores virtuales	305
Gráfico 5-9: Ídem Gráfico 5-8, menos 1 anillo externo	306
Gráfico 5-10: Ídem Gráfico 5-8, menos 2 anillos externos	306
Gráfico 5-11: Efecto del número de anillos y de su distribución en la respuesta de los detectores virtuales	310
Gráfico 5-12: Homogeneidad en la simulación de la inyección	313
Gráfico 5-13: Influencia del número de anillos y de su distribución en la respuesta de los detectores virtuales ($N = 40000$)	314
Gráfico 5-14: Influencia del número de anillos y de su distribución en la respuesta de los detectores virtuales ($N = 80000$)	314
Gráfico 5-15: Efecto de promediar anillos y segmentos en los perfiles simulados	315
Gráfico 5-16: Efecto del intervalo de simulación en los perfiles ICM simulados	316
Gráfico 5-17: Efecto de la distribución de los saltos moleculares en los perfiles ICM simulados	318
Gráfico 5-18: Diferencias en cálculo del avance convectivo 1	322
Gráfico 5-19: Diferencias en cálculo del avance convectivo 2	322
Gráfico 5-20: Efecto del cálculo del avance convectivo	322
Gráfico 5-21: Influencia de la incorporación de robote en la pared	325
Gráfico 5-22: Efecto de la incorporación de rebote y cálculo promedio del avance convectivo	327
Gráfico 5-23: Efecto de la incorporación de rebote y cálculo integral del avance convectivo	327
Gráfico 5-24: Influencia del rebote en la pared y el número de anillos.	328
Gráfico 5-25: Difusión radial infinita (Opción b)	331
Gráfico 5-26: Difusión radial infinita (Opción c)	332
Gráfico 5-27: Efecto del coeficiente de difusión	334
Gráfico 5-28: Comparación entre perfiles simulados y experimentales	335
Gráfico 5-29: Influencia del suavizado en el perfil ICDv-3	335
Gráfico 5-30: Efecto de a en G^*	336
Gráfico 5-31: Efecto de a en la detección puntual	336
Gráfico 5-32: Efecto del volumen de la celda	338
Gráfico 5-33: IDQ en función de a	339
Gráfico 5-34: Dependencia de los perfiles conductimétricos puntuales con la aproximación utilizada	342
Gráfico 5-35: Comparación del perfil experimental y simulado	343
Gráfico 5-36: $S_{eq}(t)$ y concentración máxima en función del tiempo	345
Gráfico 5-37: C^{media} máxima en función de la coordenada longitudinal	345
Gráfico 5-38: Comparación de S_{eq} con la conductancia del segmento del sistema con máxima concentración de muestra	347

Gráfico 5-39: Efecto del cálculo de G^* a través del segmento más concentrado	347
Gráfico 5-40: Posición longitudinal del bolo de muestra	348
Gráfico 5-41: $L_{eq}(t)$ en función del tiempo	348
Gráfico 5-42: Variación del número de segmentos tipo 2 en función del tiempo de simulación	351
Gráfico 5-43: Perfil de la ecuación de la derecha de la Tabla 5-9 y de $\kappa_{eq}(t)$ en función del tiempo de simulación	351
Gráfico 5-44: Comparación de los perfil de concentración obtenidos por Cell-DEvS y <i>Random walk</i>	356
Gráfico 5-45: Perfil de concentración obtenidos por Cell-DEvS a dos tiempos diferentes.	358
Gráfico 6-1: Efecto de la conductividad de la solución inyectada en ausencia de reacción química.....	376
Gráfico 6-2: Perfiles característicos	376
Gráfico 6-3: Efecto de la velocidad de flujo	379
Gráfico 6-4: Efecto de detener el flujo (<i>stopped-flow</i>).....	380
Gráfico 6-5: Efecto de la concentración de NaOH.....	381
Gráfico 6-6: Efecto del largo del <i>loop</i>	382
Gráfico 6-7: Efecto de la geometría del reactor	383
Gráfico 6-8: Perfil comparativo de la inyección de NH_3	385
Gráfico 6-9: Enmascaramiento de la reacción	386

Tablas:

Tabla 1-1: Comparación de la <i>performance</i> de las diferentes técnicas en flujo.....	19
Tabla 2-1: Definición de números adimensionales	49
Tabla 2-2: Tiempos en que la difusión comienza a ser apreciable	55
Tabla 2-3: Constantes de contribución de la inyección, transporte y detección a la varianza total para diferentes sistemas.	85
Tabla 2-4: Rango de validez de las distintas soluciones a la Ecuación 2-42 en función del τ	94
Tabla 2-5: Condiciones FIA utilizadas en las experiencias de Tijssen (a) y Růžička y Hansen (b).....	103
Tabla 2-6: Expresiones para los diferentes parámetros de la Ecuación 2-56	106
Tabla 2-7: Comparación de condiciones óptimas alcanzables para distintos sistemas.....	135
Tabla 3-1: Conductividades equivalentes de distintos iones a 25°C[Atkins, 1978 #77]	151
Tabla 3-2: Propiedades de los dieléctricos utilizados a 20°C.....	173
Tabla 3-3: Comparación de las figuras de mérito. Sistema II (<i>a</i> reducido); Sistema I (replica del convencional[DeAndrade, 1985 #173])	201
Tabla 3-4: Comparación de las variables del flujo del Sistema I y Sistema II.....	201

Tabla 4-1: Parámetros calculados con la regresión preliminar para las condiciones del Gráfico 4-6	230
Tabla 4-2: Parámetros calculados con la regresión preliminar para las condiciones del Gráfico 4-6 incluyendo p	231
Tabla 4-3: Parámetros recalculados para las condiciones del Gráfico 4-6	232
Tabla 4-4: Parámetros recalculados sin k_2 para las condiciones del Gráfico 4-6	233
Tabla 4-5: Parámetros recalculados poniendo $t_{0.5} = k_4 \cdot t_2$ para las condiciones del Gráfico 4-6	235
Tabla 4-6: Comparación de la reproducibilidad experimental y el error del ajuste para el modelo utilizado	243
Tabla 5-1: Función Weibull	286
Tabla 5-2: Símbolos utilizados en la simulación y su significado	288
Tabla 5-3: Efecto de promediar señales en los parámetros del pico simulado ($n_0 = 30000$)	292
Tabla 5-4: Parámetros del pico simulado en función del número de moléculas iniciales, para un mismo tiempo de simulación total	293
Tabla 5-5: Evaluación de los perfiles puntuales en función del algoritmo de inyección utilizado	298
Tabla 5-6: Influencia del número de moléculas totales sobre los perfiles puntuales simulados	299
Tabla 5-7: Repetitividad de las simulaciones ($n_0 = 40000$)	300
Tabla 5-8: Recorrido de las variables utilizadas en las simulaciones	330
Tabla 5-9: Igualdades que se establecen entre los modelos y la simulación	350

Bibliografía

Bibliografía

1. Stanley, R. "Automation in analytical chemistry - from rule of thumb to fully automated methods. Some philosophies and social consequences". *J. Autom. Chem.*, **6**, 6-13, (1984).
2. Ruzicka, J. & Hansen, E.H. *Flow Injection Analysis*, (Wiley, New York, 1988).
3. Skeggs, L.J. "An automatic method for colorimetric analysis". *Am. J. Clin. Pathol.*, **28**, 311-322, (1957).
4. Betteridge, D. "Flow Injection Analysis". *Anal. Chem.*, **50**, 832A-846A, (1978).
5. Snyder, L.R. & Adler, H.J. "Dispersion in Segmented Flow through Glass Tubing in Continuous-Flow Analysis: The ideal Model". *Anal. Chem.*, **48**, 1017-1022, (1976).
6. Snyder, L.R. & Adler, L.R. "Dispersion in Segmented Flow through Glass Tubing in Continuous-Flow Analysis: The Nonideal Model". *Anal. Chem.*, **48**, 1022, (1976).
7. Painton, C.C. & Mottola, H.A. "Dispersion in continuous-flow sample processing". *Anal. Chim. Acta*, **154**, 1-16, (1983).
8. Ruzicka, J. & Hansen, E.H. "Flow Injection Analysis. Part I. A new concept of fast continuous flow analysis". *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145-157, (1975).
9. Deelder, R.S., Kroll, M.G.F., Beeren, A., J.B. & van den Berg, J.H.M. "Post-Column reactor systems In liquid-chromatography". *J. Chromatogr.*, **149**, 669-682, (1978).
10. Snyder, L.R. "Continuous-flow analysis: present and future". *Anal. Chim. Acta*, **114**, 3-18, (1980).
11. Tjissen, R. "Axial Dispersion and Flow phenomena in helically coiled tubular reactors for flow analysis and chromatography". *Anal. Chim. Acta*, **114**, 71-89, (1980).
12. Ruzicka, J., Hansen, E.H., Mosbaek, H. & Krug, J.F. "Pumping pressure and reagent consumption in flow injection analysis". *Anal. Chem.*, **49**, 1858-1861, (1977).
13. Ruzicka, J. & Hansen, E.H. "Flow Injection Analysis. Part X. theory, Techniques and Trends". *Anal. Chim. Acta*, **99**, 37-76, (1978).
14. Taylor, G. "Dispersion of soluble matter in solvent flowing through a tube". *Proc. R. Soc. London Ser A*, **219**, 186-203, (1953).
15. Vanderslice, J.T., Stewart, K.K., Rosenfeld, A.G. & Higgs, D.H. "Laminar Dispersion in Flow-injection Analysis". *Talanta*, **28**, 11-18, (1981).
16. van der Linden, W.E. Chapter 2. in *Flow Injection Atomic Spectroscopy* (ed. Burguera, J.L.) (Marcel Dekker, New York, 1989).
17. Fang, Z. *Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry*, (John Wiley & Son Ltd, New York, 1995).

18. Ruzicka, J., Hansen, E.H. & Mosbaek, H. "Flow injection analysis. 9. A new approach to continuous-flow titrations". *Anal. Chim. Acta*, **92**, 235-249, (1977).
19. Betteridge, D. & Fields, D. "Construction of pH gradients in Flow Injection Analysis and their potential use for multielement Analysis in single sample bolus". *Anal. Chem.*, **50**, 654, (1978).
20. Reijn, J.M., van der Linden, W.E. & Poppe, H. "Dispersion in open tubes and tubes packed with large glass beads. The single Bead String Reactor". *Anal. Chim. Acta*, **123**, 229, (1981).
21. Chalk, S.J. & Tyson, J.F. "Comparison of the Maximum Sensitivity of Different Flow Injection Manifold Configurations: Alternating Variable Search Optimization of the Iron(II)/1,10-Phenanthroline System". *Anal. Chem.*, **66**, 660-666, (1994).
22. Christian, G.D. & Ruzicka, J. "Exploiting stopped-flow injection methods for quantitative chemical analysis". *Anal. Chim. Acta*, **261**, 11-21, (1992).
23. Ruzicka, J., Marshall, G.D. & Christian, G.D. "Variable Flow Rates and Sinusoidal Flow Pump Flow Injection Analysis". *Anal. Chem.*, **62**, 1861-1866, (1990).
24. Gubeli, T., Christian, G.D. & Ruzicka, J. "Fundamentals of Sinusoidal Flow Sequential Injection Spectrophotometry". *Anal. Chem.*, **63**, 1861-1866, (1991).
25. Ruzicka, J. & Marshall, G.D. "Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays". *Anal. Chim. Acta*, **237**, 329-343, (1990).
26. Reis, B.F., Giné, M.F., Zagatto, E.A.G., Lima, J.L.F.C. & Lapa, R.A.S. "Multicommutation in flow analysis. 1. Binary sampling: concepts, instrumentation and spectrophotometric determination of iron in plant digests". *Anal. Chim. Acta*, **293**, 129-138, (1994).
27. Reis, B.F., Morales-Rubio, A. & de la Guardia, M. "Environmentally friendly analytical chemistry through automation: comparative study of strategies for carbaryl determination with p-aminophenol". **392**, 265-272, (1999).
28. Zagatto, E.A.G., Reis, B.F., Oliveira, C.C., Sartini, R.P. & Arruda, M.A.Z. "Evolution of the commutation concept associated with the development of flow analysis". *Anal. Chim. Acta*, **400**, 249-256, (1999).
29. Gubeli, T., Christian, G.D. & Ruzicka, J. "Principles of Stopped-flow Sequential Injection Analysis and its application to the kinetic determination of traces of a proteolytic enzyme". *Anal. Chem.*, **63**, 1680-1685, (1991).
30. Baron, A., Guzman, M., Ruzicka, J. & Christian, G.D. "Novel single-standard calibration and dilution method performed by the sequential injection technique". *Analyst*, **117**, 1839-1844, (1992).
31. Masini, J.C., Baxter, P.J., Detwiler, K.R. & Christian, G.D. "Online spectrophotometric determination of phosphate in bioprocesses by sequential injection". *Analyst*, **120**, 1583-1587, (1995).
32. van Staden, J.F. & Taljaard, R.E. "Online dilution with sequential injection analysis: a system for monitoring sulfate in industrial effluents". *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357**, 577-581, (1997).
33. Giné, M.F., Bergamin F, H. & Zagatto, E.A.G. "Simultaneous determination of nitrate and nitrite by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **114**, 191-197, (1980).

34. Krug, F.J., Bergamin F, H. & Zagatto, E.A.G. "Commutation in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **179**, 103-118, (1986).
35. Albertús, F., Cladera, A. & Cerda, V. "A robust multisyringe system for process flow analysis. Part I". *Analyst*, **124**, 1373-1381, (1999).
36. Clark, G.D., Ruzicka, J. & Christian, G.D. "Split zone flow injection analysis. An approach to automated dilutions". *Anal. Chem.*, **61**, 1773, (1989).
37. Israel, Y. & Barnes, R.M. "Extending online-dilution steady-state concentration range by modification of the merging-stream and tandem-injection continuous-flow methods". *Analyst*, **116**, 489-495, (1991).
38. Albertús, F., Cladera, A. & Cerda, V. "A robust multisyringe system for process flow analysis. Part II". *Analyst*, **125**, 2364-2371, (2000).
39. Cerdá, V. *et al.* "Flow techniques in water analysis". *Talanta*, **50**, 695-705, (1999).
40. Ríos, A., Luque de Castro, M.D. & Válcárcel, M. "Injection analysis with flow-gradient systems. A new approach to unsegmented flow techniques". *Talanta*, **32**, 845, (1985).
41. Ruzicka, J. "The second coming of flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **261**, 3-10, (1992).
42. Liu, S. & Dasgupta, P.K. "Flow injection analysis in the capillary format using electro-osmotic pumping". *Anal. Chim. Acta*, **268**, 1-6, (1992).
43. Spence, D.M. & Crouch, S.R. "Factors affecting zone variance in a capillary flow injection system". *Anal. Chem.*, **69**, 165-169, (1997).
44. Ruzicka, J., Stewart, J.W.B. & Zagatto, E.A. "Flow injection analysis. 4. Stream sample splitting and its application to the continuous spectrophotometric determination of chloride in brackish waters". *Anal. Chim. Acta*, **81**, 387-396, (1976).
45. Bergamin, F.H., Medeiros, J.X., Reis, B.F. & Zagatto, E.A.G. "Merging zones in flow injection analysis. Part 1: double proportional injectors and reagent consumption". *Anal. Chim. Acta*, **101**, 9, (1978).
46. Reis, B.F., Bergamin, F.H., Zagatto, E.A.G. & Krug, F.J. "Merging zones in flow injection analysis. 3. Spectrophotometric determination of aluminum in plant and soil materials with sequential addition of pulsed reagents". *Anal. Chim. Acta*, **107**, 309-317, (1979).
47. Zagatto, E.A.G., Krug, F.J., Bergamin, F.H., Jorgensen, S.S. & Reis, B.F. "Merging zones in flow injection analysis Part 2: Determination of calcium, magnesium, and potassium in plant material by continuous flow injection atomic absorption and flame emission spectrometry". *Anal. Chim. Acta*, **104**, 279, (1979).
48. Kolev, S.D. & Pungor, E. "Unsteady motion in single-line flow injection systems". *Anal. Chim. Acta*, **201**, 109, (1987).
49. Probstein, R.F. *Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction*, (John Wiley & Sons, New York, 1994).
50. Levenspiel, O. & Turner, J.C.R. "The interpretation of residence-time experiments". *Chemical Engineering Science*, **25**, 1605-1609, (1970).
51. Levenspiel, O., Lai, B.W. & Chatlynne, C.Y. "Tracer curves and residence time distribution". *Chemical Engineering Science*, **25**, 1611-1613, (1970).

52. Stone, D.C. & Tyson, J.F. "Models For Dispersion in Flow-Injection Analysis .1. Basic Requirements and Study of Factors Affecting Dispersion". *Analyst*, **112**, 515-521, (1987).
53. Reijn, J.M., van der Linden, W.E. & Poppe, H. "Some Theroretical Aspects of flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **114**, 105-118, (1980).
54. Hofmann, K. & Halasz, I. "Mass-transfer in ideal and geometrically deformed open tubes. 1. ideal and coiled tubes with circular cross-section". *J. Chromatogr.*, **173**, 211-228, (1979).
55. Leclerc, D.F., Bloxham, P.A. & Toren, E.C.J. "Axial Dispersion in Coiled Tubular Reactors". *Anal. Chim. Acta*, **184**, 173, (1986).
56. Leclerc, D.F., Smith, C.J. & Toren, E.C. "Axial Dispersion in Coiled Tubular Reactors. The Effect of Curvature at Low Dean Numbers". *Anal. Chim. Acta*, **194**, 109, (1987).
57. Katz, E.D. & Scott, R.P.W. "Low-dispersion connecting tubes for liquid-chromatography systems". *J. Chromatogr.*, **268**, 169-175, (1983).
58. Engelhardt, H. & Lillig, B. "Practical applications of open tubes in liquid chromatography". *J. High Resolut. Chromatogr Commun.*, **8**, 1985, (1985).
59. Curtis, M.A. & Shahwan, G.J. "A high-efficiency open-tubular postcolumn HPLC reactor using PTFW tubing in a modified serpentine geometry". *LC GC-Mag. Sep. Sci.*, **6**, 158, (1988).
60. Poppe, H. "Characterization and disign of liquid phase flow-through detector system". *Anal. Chim. Acta*, **114**, 59-70, (1980).
61. Trojanowicz, M. *Flow Injection Analysis: Instrumentation and Applications*, (World Scientific Publishing, Singapore, 2000).
62. Pungor, E. *et al.* "Injection techniques in dynamic flow-through analysis with electrothermal analysis sensors". *Anal. Chim. Acta*, **109**, 1, (1979).
63. Poppe, H. "The performance of some liquid phase flow-through detectors". *Anal. Chim. Acta*, **145**, 17-26, (1983).
64. Szostek, B. & Trojanowicz, M. "Real-Time digital filters for signal processing in flow-injection analysis. Part 2". *Anal. Chim. Acta*, **261**, 521-531, (1992).
65. Szostek, B. & Trojanowicz, M. "Real-Time digital filters for signal processing in flow-injection analysis. Part 1". *Anal. Chim. Acta*, **261**, 509-519, (1992).
66. Miller, J.C. & Miller, J.N. *Estadística para Química Analítica*, (Addison-Wesley Iberoamericana, 1993).
67. Atkins, P.W. Cap 26, 27 y Apéndices. in *Química Física - Physical Chemistry* Tercera (Reimpresión 1991) edn Cap 26, 27 y apéndices (Addison-Wesley Iberoamericana, New York, 1978).
68. Brooks, S.H., Leff, D.V., Torres, M.H. & Dorsey, J.G. "Dispersion Coefficient and Moment Analysis of Flow-Injection Analysis Peaks". *Anal. Chem.*, **60**, 2737-2744, (1988).
69. Betteridge, D., Dagless, E.L., Fields, B. & Graves, N.F. "A highly sensitive flow-through phototransducer for unsegmented continuous-flow analysis demonstrating high speed spectrophotometry at the parts per 109 level and a new method of refractometric determinations". *Analyst*, **103**, 1230 897-908, (1978).

70. Betteridge, D. & Ruzicka, J. "Determination of glycerol in water by flow injection analysis - a novel way of measuring viscosity". *Talanta*, **23**, 409-410, (1976).
71. Streeter, V.L. & Wylie, E.G. *Mecánica de Fluidos*, (McGraw-Hill, Bogotá, 1981).
72. Taylor, G. "Conditions under which dispersion of a solute in stream of solvent can be used to measure molecular diffusion". *Proc. R. Soc. London Ser A*, **225**, 473-477, (1954).
73. Levenspiel, O. *Chemical Reaction Engineering*, (Wiley, New York, 1962).
74. Danckwerts, P.V. *Chem Eng. Sci.*, (1958).
75. Ananthakrishnan, V., Gill, W.N. & Barduhn, A.J. "Laminar dispersion in capillaries .1. mathematical analysis". *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, **11**, 1063, (1965).
76. Li, Y.S. & Gao, X.F. "Two new parameters: Axial dispersion degree and radial dispersion intensity of sample zone injected in flow-injection analysis systems". *Lab. Robot. Autom.*, **8**, 351, (1996).
77. Painton, C.C. & Mottola, H.A. "Kinetics in continuous flow sample processing". *Anal. Chim. Acta*, **158**, 67, (1984).
78. Ruzicka, J., Hansen, E.H. & Zagatto, E.A. "Flow injection analysis. 7. Use of ion-selective electrodes for rapid analysis of soil extracts and blood serum. Determination of potassium, sodium and nitrate". *Anal. Chim. Acta*, **88**, 1-16, (1977).
79. van Akker, E.B., Bos, M. & van der Linden, W.E. "Continuous, pulsed and stopped flow in a u-flow injection system (numerical vs experimental)". *Anal. Chim. Acta*, **378**, 111-117, (1999).
80. Johnson, B.F., Malick, R.E. & Dorsey, J.G. "Reduction of injection variance in flow-injection analysis". *Talanta*, **39**, 35-44, (1992).
81. Brooks, S.H. & Rullo, G. "Minimal dispersion flow injection analysis systems for automated sample introduction". *Anal. Chem.*, **62**, 2059-2062, (1990).
82. Narusawa, Y. & Miyamae, Y. "Radial Dispersion by computer-aided simulation with data from zone circulating flow-injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **296**, 129-140, (1994).
83. Sternberg, J.C. *Adv. Chromatography*, **2**, 205, (1966).
84. Coq, B., Cretier, G., Rocca, J.L. & Porthault, M. "Open or packed sampling loops in liquid-chromatography". *J. Chromatogr. Sci.*, **19**, 12-12, (1981).
85. Foley, J.P. & Dorsey, J.G. "Equations for Calculation of Chromatographic Figures of Merit for Ideal and Skewed Peaks". *Anal. Chem.*, **55**, 730-737, (1983).
86. Betteridge, D. *et al.* "An Automated Viscometer Based On High-Precision Flow-Injection Analysis .2. Measurement of Viscosity and Diffusion- Coefficients". *Analyst*, **108**, 17, (1983).
87. Stone, D.C. & Tyson, J.F. "Flow Cell and Diffusion-Coefficient Effects in Flow-Injection Analysis". *Anal. Chim. Acta*, **179**, 427, (1986).
88. van Staden, J.F. "Effect of coated open-tubular inorganic-based solid-state ion-selective electrodes on dispersion in flow injection". *Analyst*, **115**, 581-585, (1990).
89. van Staden, J.F. "Response-Time Phenomena of Coated Open-Tubular Solid-State Silver-Halide Selective Electrodes and Their Influence On Sample Dispersion in Flow-Injection Analysis". *Anal. Chim. Acta*, **261**, 381, (1992).

90. Vanderslice, J.T., Rosenfeld, A.G. & Beecher, G.R. "Laminar-Flow Bolus Shapes in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **179**, 119-129, (1986).
91. Tyson, J.F. "Analytical Information from Double Peaks in Flow Injection Analysis Part I: Basic Equation and Applications to flow Titration". *Analyst*, **112**, 523-526, (1987).
92. Tyson, J.F. "Analytical Information from Double Peaks in Flow Injection Analysis Part II: Determination of Stability Constants". *Analyst*, **112**, 527-529, (1987).
93. Tyson, J.F. "Peak Width and Reagent Dispersion in Flow-Injection Analysis". *Anal. Chim. Acta*, **179**, 131, (1986).
94. Korenaga, T. "Aspects of Sample Dispersion For Optimizing Flow-Injection Analysis Systems". *Anal. Chim. Acta*, **261**, 539, (1992).
95. Narusawa, Y. & Miyamae, Y. "Zone circulating flow-injection analysis: theory". *Anal. Chim. Acta*, **289**, 355-364, (1994).
96. Narusawa, Y. & Miyamae, Y. "Evidence of axial diffusion accompanied by axial dispersion with zone circulating flow injection analysis data". *Anal. Chim. Acta*, **309**, 227-239, (1995).
97. Narusawa, Y. & Miyamae, Y. "Decisive problems of zone-circulating flow injection analysis and its solution". *Talanta*, **45**, 519, (1998).
98. Vanderslice, J.T., Beecher, G.R. & Rosenfeld, A.G. "Dispersion and diffusion coefficients in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **56**, 292-293, (1984).
99. Gomez-Nieto, M.A., Luque de Castro, M.D., Martin, A. & Valcarcel, M. "Prediction of the behavior of a single flow injection manifold". *Talanta*, **32**, 319-324, (1985).
100. Kempster, P.L., van Vliet, H.R. & Staden, J.F. "Prediction of FIA peak width for a flow injection manifold with spectrophotometric or ICP detection". *Talanta*, **36**, 969, (1989).
101. Reijn, J.M., van der Linden, W.E. & Poppe, H. "Transport phenomena in flow injection analysis without chemical reaction". *Anal. Chim. Acta*, **126**, 1, (1981).
102. Golay, M.J.E. & Atwood, J.G. "Early phases of the dispersion of a sample injected in Poiseuille flow". *J. Chromatogr.*, **186**, 353-370, (1979).
103. Atwood, J.G. & Golay, M.J.E. "Dispersion of peaks by short straight open tubes in liquid-chromatography systems". *J. Chromatogr.*, **218**, 97-122, (1981).
104. Valcárcel, M. & Luque de Castro, M.D. *Flow injection analysis: Principles and Applications*, (Ellis Horwood, Chichester, 1987).
105. Gine, M.F., Tuon, R.L., Cesta, A.A., Packer, A.P. & Reis, B.F. "Real-time simplex optimization of flow-injection systems for chemical analysis". *Anal. Chim. Acta*, **366**, 313-318, (1998).
106. Matousek de Abel de la Cruz, A., Burguera, J.L., Burguera, M. & Rivas, C. "Factorial Design for the response exploration of a flow injection system". *Talanta*, **42**, 701-709, (1995).
107. Araujo, A. *et al.* "An Integrated Design Strategy For Flow-Injection Analysis Based On the Coupling of Mathematical-Modeling and Optimization Algorithms". *Anal. Chim. Acta*, **310**, 289, (1995).

108. Novic, M., Zupancickralj, L. & Pihlar, B. "Optimization of the 2-Phase Separation Process in Flow- Injection Analysis With an Electron-Capture Detection System". *Anal. Chim. Acta*, **243**, 131, (1991).
109. Poch, M. *et al.* "Optimal-Design of an Enzymatic Reactor For Flow-Injection Analysis". *Biotechnol. Prog.*, **9**, 473, (1993).
110. Kolev, S.D. "Mathematical Modelling of flow-inject systems". *Anal. Chim. Acta*, **308**, 36-66, (1995).
111. DeLon Hull, R., Malic, R.E. & Dorsey, J.G. "Dispersion phenomena in flow-injection systems". *Anal. Chim. Acta*, **267**, 1-24, (1992).
112. Brooks, S.H. & Dorsey, J.G. "Moment Analysis for Evaluation of Flow-Injection Manifolds". *Anal. Chim. Acta*, **229**, 35, (1990).
113. Ramsing, A.U., Ruzicka, J. & Hansen, E.H. "The principles and theory of high-speed titrations by flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **129**, 1, (1981).
114. Reijn, J.M., Poppe, H. & van der Linden, W.E. "Kinetics in a single bead string reactor for flow injection analysis". *Anal. Chem.*, **56**, 943-948, (1984).
115. Hartnett, M., Diamond, D. & Barker, P.G. "Neural network-based recognition of flow injection patterns". *Analyst*, **118**, 347-354, (1993).
116. Lighthill, M.J. *J. Inst. Math. Appl.*, **2**, 97, (1966).
117. Gill, W.N. & Ananthakrishnan, V. *AIChE J.*, **13**, 801, (1967).
118. Korenaga, T., Yoshida, H., Yokota, Y., Kaseno, S. & Takahashi, T. "Simulation of flow injection analysis peak without molecular diffusion in laminar capillary flow injection". *J.Flow Injection Anal.*, **3**, 91, (1986).
119. Aris, R. "On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube". *Proc. R. Soc. London. Ser A*, **235**, 67-77, (1956).
120. Aris, R. "Longitudinal dispersion due to lateral diffusion - a citation- . Classic commentary on the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube.". *Curr. Contents: Phys. Chem. Earth Sci.*, **31(2)**, 8, (1991).
121. Bate, H., Rowlands, S., Sirs, J.A. & Thomas, H.W. "Dispersion of diffusible ions in fluid flow through a cylindrical tube". *J. Phys. D-Appl. Phys.*, **2**, 1447, (1969).
122. Bate, H., Rowlands, S. & Sirs, J.A. "Influence of diffusion on dispersion of indicators in blood-flow". *J. Appl. Physiol.*, **34**, 866-872, (1973).
123. Kolev, S.D. & Pungor, E. "Mathematical modeling of single-line flow injection analysis systems without chemical reaction". *Anal. Chem.*, **60**, 1700-1709, (1988).
124. Kolev, S.D. & Pungor, E. "Influence of the main parameters of single-line flow injection systems without chemical reaction on the output signal. 2. Simulation of the mathematical models". *Anal. Chim. Acta*, **208**, 133, (1988).
125. Kolev, S.D. & Pungor, E. "Influence of the main parameters of single-line flow injection systems without chemical reaction on the output signal. 1. Dispersion characteristics of the main sections of the flow system". *Anal. Chim. Acta*, **208**, 117, (1988).
126. Kolev, S.D., Toth, K., Lindner, E. & Pungor, E. "Flow injection approach for the determination of the dynamic response characteristics of ion-selective electrodes. 1. Theoretical considerations". *Anal. Chim. Acta*, **234**, 49-56, (1990).

127. Kolev, S.D., Nagy, G. & Pungor, E. "Mathematical modeling of single-line flow injection analysis systems with single-layer enzyme electrode detection. 1. Development of the mathematical model". *Anal. Chim. Acta*, **241**, 43, (1990).
128. Kolev, S.D., Nagy, G. & Pungor, E. "Mathematical modeling of single-line flow injection analysis systems with single-layer enzyme electrode detection. 2. Simulation of the mathematical model". *Anal. Chim. Acta*, **241**, 55, (1990).
129. Kolev, S.D., Nagy, G. & Pungor, E. "Mathematical modeling of single-line flow injection analysis systems with single-layer enzyme electrode detection. 3. Experimental verification of the model". *Anal. Chim. Acta*, **254**, 167-175, (1990).
130. Toth, K., Lindner, E., Pungor, E. & Kolev, S.D. "Flow injection approach for the determination of the dynamic response characteristics of ion-selective electrodes. 2. Application to tubular solid-state iodide electrode". *Anal. Chim. Acta*, **234**, 57-65, (1990).
131. Kolev, S.D. & Pungor, E. "End effects in flow-analysis and process systems". *Talanta*, **34**, 1009, (1987).
132. Andreev, V.P. & Khidekel, M.I. "Mathematical-Model of Flow-Injection Analysis - 1st-Order Chemical-Reaction in a Straight Tube". *Anal. Chim. Acta*, **278**, 307-316, (1993).
133. Srinivasan, P.S., Nandapurkar, S.S. & Holland, T.A. "Pressure drop and heat transfer in coils". *Transactions of the Institution of Chemical Engineers and the Chemical Engineering*, **46**, 113, (1968).
134. Golay, M.J.E. "The HEPT in a coiled round pipe". *J. Chromatogr.*, **186**, 341-351, (1979).
135. Reijn, J.M., van der Linden, W.E. & Poppe, H. "Dispersion phenomena in reactors for flow analysis". *Anal. Chim. Acta*, **114**, 91-104, (1980).
136. van den Berg, J.H.M., Deelder, R.S. & Egberink, H.G.M. "Dispersion Phenomena in Reactors for Flow Analysis". *Anal. Chim. Acta*, **114**, 91, (1980).
137. Snyder, L.R. & Kirkland, J.J. *Introduction to Modern Liquid Chromatography*, (Wiley, New York, 1974).
138. Done, J.N. & Knox, J.H. "Performance of packings in high-speed liquid chromatography .2.Zipax - effect of particle-size". *Journal Chromatography Science*, **1972**, 606, (1972).
139. Hungerford, J.M. & Christian, G.D. "Chemical kinetics with reagent dispersion in single-line flow injection systems". *Anal. Chim. Acta*, **200**, 1, (1987).
140. Tyson, J.F. & Idris, A.B. "Flow injection sample introduction for atomic absorption spectrometry: applications of a simplified model for dispersion". *Analyst*, **106**, 1125, (1981).
141. Giddings, J.C. *Dynamic of Chromatography*, (Marcel Dekker, New York, 1965).
142. Betteridge, D., Marczewski, C.Z. & Wade, A.P. "A random walk simulation of flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **165**, 227-236, (1984).
143. Crowe, C.D., Levin, H.W., Betteridge, D. & Wade, A.P. "A random-walk simulation of flow-injection sytems with merging zones". *Anal. Chim. Acta*, **194**, 49, (1987).

144. Wentzell, P.D., Bowdridge, M.R., Taylor, E.L. & Macdonald, C. "Random-Walk Simulation of Flow-Injection Analysis - Evaluation of Dispersion Profiles". *Anal. Chim. Acta*, **278**, 293-306, (1993).
145. Levine, I.N. Capítulo 16. in *Físico-Química* Tercera edn Cap. 16 y Tablas (McGraw-Hill, Madrid, 1988).
146. Korenaga, T., Shen, F., Yoshida, H., Takahashi, T. & Stewart, K. "Study of sample dispersion in flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **214**, 97-105, (1988).
147. Wada, H., Hiraoka, A., Yuchi, A. & Nakagawa, G. "Sample dispersion with chemical reaction in a flow-injection system". *Anal. Chim. Acta*, **179**, 181-188, (1986).
148. Reijn, J.M., Poppe, H. & van der Linden, W.E. "A possible approach to the optimization of flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **145**, 59, (1983).
149. Li, Y.H. & C., M.H. "Two trends of sample dispersion variation with carrier flow rate in a single flow-injection manifold". *Talanta*, **42**, 2033, (1995).
150. Korenaga, T. & Stewart, K.K. "Seeking high-sensitivity flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **214**, 87-95, (1988).
151. Burguera, J.L. *Flow Injection Atomic Spectroscopy*, (Marcel Dekker, New York, 1989).
152. Taylor, D. & Nieman, T. "Effect of Cell Geometry on conductance measurements in flow cells". *Anal. Chim. Acta*, **159**, 397-400, (1984).
153. Iñón, F.A., Andrade, F.J., Tudino, M.B. & Troccoli, O.E. "Practical approaches to improve the determination of microamounts of Cr(VI) by spectrophotometric flow injection trace analysis with a single line manifold". *J. Flow Injection Anal.*, **17**, 174-179, (2000).
154. Andrade, F.J., Tudino, M.B. & Troccoli, O.E. "Flow dissolution of 1,5-Diphenylcarbide for the determination of Chromium(VI)". *Analyst*, **121**, 613, (1996).
155. Ruzicka, J. & Hansen, E.H. "Integrated microconduits for flow injection analysis". *Anal. Chim. Acta*, **161**, 1-25, (1984).
156. Spence, D.M. & Crouch, S.R. "Capillary flow injection. Performance under pressure". *Anal. Chim. Acta*, **366**, 305-311, (1998).
157. Haswell, S.J. "Development and operating characteristics of micro-flow injection analysis systems based on electro-osmotic flow. A review". *Analyst*, **122**, 1R-10R, (1997).
158. Manz, A. *et al.* μ -TAS - Miniaturized total chemical analysis systems. in *Micro Total Analysis Systems: MESA Monograph Vol. 1* Vol. 1 (eds van den Berg, A. & Bergveld, P.) 5-27 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995).
159. Burggraf, N., Krattiger, B., de Mello, A.J., de Rooij, N.F. & Manz, A. "Holographic refractive index detector for application in microchip-based separation systems". *Analyst*, **123**, 1443-1447, (1998).
160. DeAndrade, J.C., Rocha, J.C. & Baccan, N. "Effect on-line complex formation kinetics on the flow injection analysis signal: the spectrophotometric determination of Chromium(VI)". *Analyst*, **108**, 621-625, (1983).
161. DeAndrade, J.C., Rocha, J.C. & Baccan, N. "Sequential spectrophotometric determination of Cr(III) and Cr(VI) using flow injection analysis". *Analyst*, **110**, 197-199, (1985).

162. Dean, J.A. *Anal. Chem.*, , 1096, (1951).
163. Sandell, E.B. *Colorimetric Determination of traces of Metals*, (London Interscience, New York, 1959).
164. Chalk, S.J. "Improving the sensitivity of flow injection manifolds with online chemical reactions". *Diss. Abstr. Int. B* 55(11), 4814., , 1995, .
165. Bruno, H.A., Andrade, F.J., Iñón, F.A., Tudino, M.B. & Troccoli, O.E. "Oscilatory control of sample dispersion in a continuous flow system". *Analyst*, **126**, 394-398, (2001).
166. Weast, R.C., ed. *Handbook of chemical and physical data*, (CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987).
167. Zeigler, B. *Theory of Modeling and Simulation*, (Wiley, New York, 1976).
168. Rep. No. 98-007, (Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires., Buenos Aires, 1998).
169. Tróccoli, A. Universidad de Buenos Aires (2001).
170. Painton, C.C. & Mottola, H.A. "Chemical Kinetic Contributions to Practical Dispersion in Flow- Injection Analysis". *Anal. Chem.*, **53**, 1713, (1981).
171. Software, S.S. Sigma Plot ® Programming Guide. 5.0 edn (SPSS Science Marketing Department, Chicago, 1998).